I 4468

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista
DE
FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VI

1

IANUARIE 1969

11386.

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI 75, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

M. Marinescu

Asupra analogiilor mecanooptice Hamilton — Schrödinger 1

P. Sima

Cu privire la unele probleme de mecanică cuantică matricială 11

M. Stoica

Materiale plastice rezultate din procese de polimerizare 21

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Teodor Bohățiel**, asist. univ. — redactor; **Simion Bulgarea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Nicolae Martologu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ.; (m. c. Acad. Republicii Socialiste România). Redactor responsabil: **Constantin D. Albu**, lector univ.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul VI nr. 1 ianuarie 1969

ASUPRA ANALOGIILOR MECANOOPTICE HAMILTON SCHRODINGER*)

MIHAI MARINESCU – Iaşi

Ecuaţia din optică corespunzătoare ecuaţiei Hamilton-Iacobi trebuie să prezinte ca şi aceasta din urmă, o disimetrie spaţiotemporală, adică o disimetrie în ce priveşte gradul la care figurează derivatele parţiale. Cum acţiunii hamiltoniene S îi corespunde în optică faza φ şi deoarece ecuaţia Hamilton-Iacobi conţine derivata lui S în raport cu t la gradul întîi, trebue ca şi corespondentul optic al acestei ecuaţii să conţină deasemenea derivata lui φ în raport cu t tot la gradul întîi

Expresia optică (9)

$$\varphi(P, \alpha_k, t) = \mathrm{F}(P, \alpha_k) - ct$$

corespunzătoare suprafeţei eiconale

$$F(P, \alpha_k) = C$$

este o integrală particulară a ecuaţiei fazelor (8), $F(P, \alpha_k)$ reprezentînd funcţia caracteristică eiconală a lui Hamilton. Ea, după cum se ştie, are ca corespondent mecanic expresia (5) a acţiunii hamiltoniene

$$S(q^k, q_0^k, t) = S^*(q^k, q_0^k) - Et$$

corespunzătoare suprafeţelor de egală acţiune definite, cum de altfel am mai spus, prin valoarea constantă şi arbitrară a funcţiei caracteristice $S^*(q^k, q_0^k)$ adică

$$S^*(q^k, q_0^k) = C$$

Din expresia (5′)

$$S = \oint_{t_0}^{t_1} L dt$$

a acţiunii hamiltoniene şi din expresia precedentă a aceleiaşi acţiuni, adică relaţia (5), rezultă

$$S^*(q^k, q_0^k) = \oint_{t_0}^{t_1} (L + E)\, dt = \int_{t_0}^{t_1} 2\, T\, dt \qquad (15'')$$

sau

$$S^*(q^k, q_0^k) = \int_{s_0}^{s_1} P\, ds \qquad (16)$$

*) Vezi R.F.C.A. 1 – 1968.

P fiind cantitatea de mişcare. Lui S^* îi corespunde în optică chiar funcţia caracteristică eiconală $F(P, P')$ dată de expresia

$$F(P,P') = \int_P^{P'} n(x, y, z)ds \tag{17}$$

unde $n(x, y, z)$ reprezintă indicele de refracţie în punctul de coordonate x, y, z. Expresia (17) a caracteristicilor eiconale, este o integrală a ecuaţiei

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 = n^2(x, y, z) \tag{18}$$

cunoscută în optică sub numele de ecuaţia eiconalului sau a caracteristicilor.

Comparînd între ele expresiile (9) şi (17) din optică pe de o parte, şi expresiile (5) şi (16) din mecanică pe de alta, precum şi expresiile vitezelor de fază respectiv din optică şi mecanică adică

$$u = \frac{c}{n}; \quad u_m = \frac{F}{P}$$

vedem că rolul pe care φ îl joacă în optică S îl joacă în mecanică, rolului optic al lui F îi corespunde rolul mecanic al lui S^*, lui c îi corespunde în mecanică E şi lui n îi corespunde p. Aceste observaţii erau de mult cunoscute; însă pentru completa restabilire a analogiilor hamiltoniene care ne preocupă în vederea de a suprima impasul analogiilor analitice de care am vorbit mai sus, voi introduce în optică nişte mărimi care îşi găsesc corespondentul în mecanică. Vom vedea mai jos cu ce interpretare fizică se poate pune în legătură introducerea lor.

Chiar dacă acestor mărimi nu le dăm pentru moment nici o semnificaţie fizică, şi acest lucru este indiferent din punctul de vedere care ne preocupă deocamdată, singura lor justificare fiind restabilirea logică a unor analogii matematice care lipsesc. În definitiv, nu există nici un motiv care să ne oprească să continuăm mai departe şirul acesta de analogii şi să ne oprim numaidecît la cele menţionate. De altfel, mărimile optice pe care le vom introduce nu prezintă nici o dificultate specială deoarece toate se pot exprima, după cum vom vedea, în funcţie de mărimile optice deja cunoscute şi care au o semnificaţie fizică precisă.

Într-adevăr, să considerăm expresia (16) a funcţiei caracteristice a lui Hamilton din mecanică

$$S^*(q^k, q_0^k) = \int_{S_0}^{S_1} Pds$$

Ţinînd seama de expresia, deja întîlnită pînă acum a undelor mecanice adică viteza de fază

$$u_m = \frac{E}{P}$$

expresia precedentă se scrie

$$S^*(q^k, q_0^k) = \int_{t_0}^{t_1} E\frac{v}{u_m}dt \tag{19}$$

unde v reprezintă viteza microparticulei, v fiind legat de P prin relația care definește impulsul adică

$$P = mv \tag{20}$$

m fiind masa microparticulei. Pe de altă parte, expresia lui S^* e dată de relația (15'') de unde rezultă comparîndu-se cu relația (19)

$$T = E\frac{v}{2m}$$

În optică, relației (16) îi corespunde expresia (17) a funcției caracteristice eiconale

$$F(P, P') = \oint_{P_0}^{P_1} n(x, y, z)ds$$

Pentru a găsi o mărime optică corespunzătoare vitezei v a microparticulei din mecanică, să procedăm prin analogie. Compartiv cu relația mecanică (20) să punem

$$n = \mu u' \tag{21}$$

unde u' și n sînt prin definiție respectiv corespondenții optici ai vitezei v și masei m din mecanică. Avînd în vedere expresia deja întîlnită

$$u = \frac{c}{n}$$

a vitezei de fază a undelor optice și introducîndu-o în expresia (17) a funcției caracteristice eiconale obținem

$$F(P, P') = \oint_{P_0}^{P_1} \frac{c}{u} ds$$

sau

$$F = \oint_{t_0}^{t_1} c\frac{u'}{u} dt \tag{22}$$

unde am pus

$$u' = \frac{ds}{dt}$$

Însă funcția caracteristică eiconală se interpretează în optică ca fiind drumul optic pe care l-ar parcurge raza luminoasă dacă s-ar mișca în vid dela momentul t_0 la momentul t_1 în loc să se miște într-un mediu de indice n în același interval de timp. Prin urmare, trebue să punem

$$u' = u \tag{23}$$

în formula (22) și ea devine

$$F = c\oint_{t_0}^{t_1} dt = c(t_1 - t_0)$$

cu aproximația unei constante arbitrare, și exprimă principiul lui Fermat. În mecanică, în general $u_m \neq v$ și numai într-un caz particular avem $u_m = v$ cînd relația (19) devine

$$S^*(q^k, q_0^k) = \int_{t_0}^{t_1} E dt$$

Relației optice (22) căreia îi corespunde relația mecanică (19) îi vom face să-i corespundă o relație optică de forma relației mecanice (15''). Prin urmare, sîntem tentați să punem

$$\sigma = c \frac{u'}{2u} \tag{24}$$

unde σ este corespondentul optic al energiei cinetice T. Din cauza relației (23) relația (21) se scrie

$$\mu = \frac{n}{u} \tag{25}$$

și (24) se reduce la

$$\sigma = \frac{c}{2}$$

De altfel, la același rezultat se ajunge făcînd să corespundă expresiei mecanice a energiei cinetice

$$T = \frac{1}{2m} P^2$$

expresia optică

$$\sigma = \frac{1}{2\mu} n^2 \tag{26}$$

care se reduce de asemenea la

$$\sigma = \frac{c}{2}$$

din cauza relației (25) și a expresiei vitezei de fază

$$u = \frac{c}{n}$$

De asemenea, prin analogie cu expresia energiei totale în cazul unui sistem mecanic conservativ

$$E = V + T$$

vom defini cantitatea ζ ce joacă rolul energiei potențiale prin relația

$$c = \zeta + \sigma \tag{27}$$

unde ζ ca și σ este egal cu $\frac{c}{2}$. În fine, vom mai defini corespondentul optic al constantei lui Planck degajat din relația

$$h = \frac{E}{\nu}$$

adică vom pune

$$\varkappa = \frac{c}{v} \tag{28}$$

Fiind în posesia acestor complectări, să revenim la ecuaţia fazelor (8) pentru a putea degaja veritabilul corespondent optic al ecuaţiei Hamilton-Iacobi (4). Într-adevăr, din expresia (9)

$$\varphi(P, \alpha_k, t) = F(P, \alpha_k) - ct$$

obţinem

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial x}; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\partial F}{\partial y}; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{\partial F}{\partial z}; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -c \tag{29}$$

Introducînd expresiile (29) în ecuaţia fazelor (8) vom obţine

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 = \frac{c^2}{u^2}$$

sau (30)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 = n^2$$

Ţinînd seama de expresia (26) obţinem

$$\frac{1}{2\mu}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2\right] = \sigma \tag{31}$$

Din expresia (27) rezultă

$$\sigma = c - \zeta$$

iar relaţia (31) capătă forma

$$\frac{1}{2\mu}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 + \zeta = c \tag{32}$$

Această din urmă relaţie, care în definitiv reprezintă ecuaţia eiconalului (18) sau (30) este corespondentul optic al ecuaţiei Hamilton-Iacobi (4). Ţinînd seama de relaţiile (29) ecuaţia (32) devine

$$\frac{1}{2\mu}\left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 + \zeta = -\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right.$$

care corespunde ecuaţiei mecanice (10). Ea conţine derivata lui φ în raport cu t la gradul întîi şi prezintă prin urmare o disimetrie spaţio-temporală.

Revenind la corespondenţii optici pe care i-am introdus pentru a stabili corespondentul optic (32) al ecuaţiei Hamilton-Iacobi (4) vom spune următoarele :

a) Dacă ecuaţia (1) exprimă propagarea undelor optice, ecuaţia (32) exprimă mişcarea unui „corpuscul" optic definit prin mărimile optice pe care le-am introdus. Or, existenţa acestor „corpusculi" optici a fost de mult dovedită experimental ; ei nu sînt altceva decît fotonii. Putem spune că restabilirea analogiilor hamiltoniene ne pune în situaţia de a

prevedea existența fotonilor; optica este astfel completată prin introducerea caracterului „corpuscular" al luminii. Stabilim astfel a posteriori existența fotonilor.

b) Deosebirile din punct de vedere dimensional dintre mărimile care definesc unda optică și cele cărespunzătoare care definesc unda mecanică sînt analoage cu acelea dintre mărimile care definesc fondul și cele corespunzătoare care definesc o microparticulă.

c) Prin identificarea principiului lui Fermat cu principiul lui Maupertuis, ceea ce în ultimă analiză înseamnă a scrie

$$n = p$$

optica se identifică formal cu mecanica. Experimental numai în acest caz s-a dovedit existența fotonului căci numai în acest caz se poate vorbi de energia lui dată de relația lui Planck

$$E = h\nu$$

Atunci deosebirea dintre undele optice și cele mecanice devine destul de delicată și chiar putem spune că nu există o deosebire tranșantă între ele.

Să revenim acum la ecuația undelor optice (1)

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} - \frac{1}{u^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0$$

pe care să o transformăm în așa fel în cît să scăpăm de derivata în raport cu timpul făcînd substituția

$$\psi = \alpha e^{-2\pi i\nu t}$$

și vom obține

$$\Delta\alpha + \frac{4r^2\pi^2}{u^2}\alpha = 0 \tag{33}$$

Ținînd seama de relațiile (26), (27) și (28) ecuația (33) capătă forma

$$\Delta\alpha + \frac{8\pi^2\mu}{\varkappa^2}(c - \zeta)\alpha = 0 \tag{34}$$

Ecuația (34) este formal identică cu ecuația lui Schrödinger (3) și constituie corespondentul ei optic și pe care să o numim ecuația amplitudinilor.

Putem utiliza și în optică o trecere formală care este analogul veritabil al trecerii formale a lui Schrödinger și care ne permite, plecînd dela ecuația eiconalului sub forma (32) pe care să o numim ecuația „corpusculară" a opticii geometrice să ajungem la ecuația amplitudinilor sub forma (34). Pentru aceasta să considerăm operatorul vectorial ∇ de componente

$$\Delta_x = \frac{\partial}{\partial x}; \quad \Delta_y = \frac{\partial}{\partial y}; \quad \Delta_z = \frac{\partial}{\partial z}$$

iar substituția

$$\text{grad } F \to \frac{\varkappa}{2\pi i}\nabla$$

făcută în ecuația (32 ne conduce la operatorul

$$\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\varkappa}{2\pi i}\right)^2 \Delta + \zeta \tag{35}$$

căruia aplicîndu-i funcția α și rezultatul egalat cu $c\alpha$ ne duce la ecuația amplitudinilor (34).

După ce am găsit corespondentul mecanic al ecuației fazelor și corespondentul optic al ecuației Hamilton-Iacobi nu numai că nu se mai poate vorbi de un impas al analogiilor hamiltoniene dintre optică și mecanică cum s-a crezut pînă acum, dar vedem că între aceste două ramuri ale fizicii există o înrudire analitică atît de strînsă încît în unele cazuri o delimitare netă între optică și mecanică devine imposibilă. Aceste fapte ne sugerează ideea să continuăm sau mai bine zis să completăm analogiile hamiltoniene și din alt punct de vedere.

Pentru a preciza ideile, să ne situăm în mecanică și să discutăm natura mărimilor mecanice din punctul de vedere al caracterului lor scalar și vectorial; mărimi ca energia totală E, energia potențială V, energia cinetică T, acțiunea hamiltoniană S sau funcția caracteristică S^* au caracter scalar pe cînd viteza v, impulsul P etc., sînt vectori.

Pînă acum nu am insistat asupra acestei delimitări; e ceea ce vom face de aici înainte. Deși, mai mult sau mai puțin conștient această delimitare apare și în optică din corespondența formulelor optice cu cele mecanice, totuși nu s-a insistat suficient asupra ei. În consecință vom postula că corespondenții optici ai mărimilor mecanice corespund și din punctul de vedere al caracterului scalar sau vectorial și invers, mărimile mecanice corespund cu cele optice din același punct de vedere.

De exemplu, să considerăm expresia (16)

$$S^*(q^k, q_0^k) = \oint_{S_0}^{S_1} P ds$$

a funcției caracteristice de acțiune a lui Hamilton. Deoarece s^* este un scalar, punem lucrul acesta în evidență întrebuințînd notația vectorială și vom scrie relația precedentă astfel

$$S^*(q^k, q_0^k) = \oint_{S_0}^{S_1} (\vec{P}, \vec{ds}) \tag{36}$$

deoarece $\vec{P}$ este un vector. De asemenea, expresia funcției caracterstice eiconale (17)

$$F(P, P') = \oint_{P_0}^{P_1} n(x, y, z) ds$$

o vom scrie

$$F(P, P') = \oint_{P}^{P'} (\vec{n}, \vec{ds}) \tag{37}$$

pentru a sublinia caracterul vectorial a lindicelui de refracție pe care l-am însemnat pentru aceasta cu $\vec{n}$. În relațiile (36) și (37) $(\vec{P}, \vec{ds})$ și $(\vec{n}, \vec{ds})$ reprezintă produsele scalare dintre vectorii $\vec{p}$ și $\vec{ds}$ și $\vec{n}$ și $\vec{ds}$.

Pentru a verifica caracterul vectorial al indicelui de refracție $\vec{n}$ să considerăm expresia funcției caracteristice eiconale (37) pe care să o scriem sub forma nedefinită

$$F = \int(\vec{n}, \vec{ds}) \tag{37'}$$

Să descompunem vectorii $\vec{n}$ și $\vec{ds}$ respectiv în componentele $\vec{n}_x$, $\vec{n}_y$, $\vec{n}_z$ și $\vec{dx}$, $\vec{dy}$, $\vec{dz}$ dirijate după x, y, z. Obținem astfel relațiile vectoriale

$$\vec{n} = \vec{n}_x + \vec{n}_y + \vec{n}_z\,; \quad \vec{ds} = \vec{dx} + \vec{dy} + \vec{dz} \tag{38}$$

Înmulțind sclar relațiile (38) membru cu membru obținem $(\vec{n}, \vec{ds}) = (\vec{n}_x, \vec{dx}) + (\vec{n}_y, \vec{dy}) + (\vec{n}_z, \vec{dz}) + (\vec{n}_x, \vec{dy}) + (\vec{n}_x, \vec{dz}) + (\vec{n}_y, \vec{dx}) + (\vec{n}_y, \vec{dz}) + (\vec{n}_z, \vec{dx}) + (\vec{n}_z, \vec{dy})$

Produsele scalare $(\vec{n}_x, \vec{dy})$, $(\vec{n}_x, \vec{dz})$, $(\vec{n}_y, \vec{dx})$ etc., sînt nule ca fiind produse scalare dintre vectori perpendiculari astfel că relația precedentă devine

$$(\vec{n}, \vec{ds}) = (\vec{n}_x, \vec{dx}) + (\vec{n}_y, \vec{dy}) + (\vec{n}_z, \vec{dz}) \tag{38'}$$

Integrînd relația (38') și ținînd seama de (37') obținem

$$F = \int(\vec{n}_x, \vec{dx}) + \int(\vec{n}_y, \vec{dy}) + \int(\vec{n}_z, \vec{dz}) \tag{39}$$

Derivînd relația (39) respectiv cu x, y, z vom obține

$$\frac{\partial \vec{F}}{\partial x} = \vec{n}_x\,; \quad \frac{\partial \vec{F}}{\partial y} = \vec{n}_y\,; \quad \frac{\partial \vec{F}}{\partial z} = \vec{n}_z \tag{40}$$

comparînd relațiile (40) cu prima din relațiile (38) obținem relația vectorială

$$\frac{\partial \vec{F}}{\partial x} + \frac{\partial \vec{F}}{\partial y} + \frac{\partial \vec{F}}{\partial z} = \vec{n}$$

pe care scriindu-o analitic, adică ridicîndu-o scalar la patrat membru cu membru, obținem relația

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 = n^2 \tag{41}$$

sau

$$|\text{grad}\, F|^2 = n^2 \tag{41'}$$

Ecuația (41) sau (41') nu este alta decît ecuația eiconalului sub forma (18) obținută în optica geometrică pe altă cale.

Comparînd relațiile (40) cu ecuația eiconalului sub forma (32) adică cu ecuația „corpusculară" a opticii geometrice vom obține

$$\frac{1}{2\mu}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) + \zeta = c \tag{41''}$$

Dacă în primul membru al ecuației (41'') facem substituțiile

$$n_x \to \frac{\varkappa}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}; \qquad n_y \to \frac{\varkappa}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}; \qquad n_z \to \frac{\varkappa}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z} \tag{42}$$

obținem operatorul

$$\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\varkappa}{2\pi i}\right)^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+\zeta \quad \text{sau} \quad \frac{1}{2\mu}\left(\frac{\varkappa}{2\pi i}\right)^1\Delta+\zeta$$

căruia aplicîndu-i funcția α și rezultatul egalîndu-l cu $c\alpha$ obținem ecuația amplitudinilor (34). Substituțiile (42) corespund substituțiilor (7'') din mecanică.

Revenind la ecuația undelor (1) din optica fizică

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial\psi^2}{\partial z^2}-\frac{1}{u^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}=0$$

după cum am mai spus, este o ecuație diferențială cu derivate parțiale de ordinul al doilea, liniară în raport cu derivatele sale și omogenă. Dacă

$$\psi_1, \psi_2 \cdots \psi_n \tag{43}$$

sînt soluțiile sale de forma (1') sau (1'') îndeplinind condițiile la limită, din cauza liniarității și omogenității acestei ecuații, suma unui număr oarecare din șirul de soluții (43) adică

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} c_i \psi_i \tag{44}$$

unde c_i sînt constante arbitrare, va fi de asemenea o soluție. Relativ la ecuația undelor (1) voi face unele observații și anume:

a) Operatorul

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{44'}$$

se interpretează într-un fel sau altul după cum funcția care i se aplică este un scalar sau un vector. În primul caz operatorul Δ devine

$$\Delta = \text{div grad} \tag{44''}$$

înțelegînd prin aceasta că nu i se aplică decît o funcție scalară.

b) Însă se știe că funcția de undă optică ψ este un vector și ea trebue să se scrie, pentru a preciza acest lucru $\vec{\psi}$ iar nu ψ. Însemnînd prin $\vec{u}$ vectorul unitate iar prin ψ un scalar corespunzător funcției de undă, vectorul de undă se va scrie sub forma

$$\vec{\psi} = \vec{u}\psi \tag{44'''}$$

astfel încît aplicarea funcției vectoriale $\vec{\psi}$ operatorului (44') se reduce la aplicarea funcției scalare ψ aceluiași operator scrie sub forma (44'')

și multiplicarea rezultatului cu vectorul unitate $\vec{u}$ adică vom obține expresia

$$\vec{u}\Delta\psi = \vec{u}\ \text{divgrad}\ \psi$$

Prin urmare ecuația undelor optice

$$\Delta\psi - \frac{1}{u^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0 \tag{45}$$

trebue multiplicată cu vectorul unitar $\vec{u}$ — a nu se confunda vectorul $\vec{u}$ cu viteza de fază u! — și obținem

$$\vec{u}\,\Delta\,\psi - \frac{1}{u^2}\vec{u}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0$$

sau, deoarece $\vec{u}$ e constant ca vector unitar și deoarece

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

vom obține

$$\frac{\partial^2(\vec{u}\psi)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(\vec{u}\psi)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2(\vec{u}\psi)}{\partial z^2} - \frac{1}{u^2}\frac{\partial^2(\vec{u}\psi)}{\partial t^2} = 0$$

sau ținînd seama de expresia (44''')

$$\frac{\partial^2\vec{\psi}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\vec{\psi}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\vec{\psi}}{\partial z^2} - \frac{1}{u^2}\frac{\partial^2\vec{\psi}}{\partial t^2} = 0$$

sau

$$\Delta\vec{\psi} - \frac{1}{u^2}\frac{\partial^2\vec{\psi}}{\partial t^2} = 0 \tag{45'}$$

Funcțiile de undă $\vec{\psi}_1, \vec{\psi}_2 \ldots \vec{\psi} \ldots$ sînt considerate ca niște vectori reprezentînd în mărime și direcție cîmpul electromagnetic în propagare. Ecuația undelor optice trebuind să fie scrisă vectorial sub forma (45') relația (44) trebue scrisă și ea tot vectorial adică

$$\vec{\psi} = \sum_{i=1}^{n} c_i\vec{\psi}_i \tag{46}$$

și este o soluție a ecuației vectoriale (45'), constantele arbitrare c_i fiind niște scalari. Putem apune prin urmare că relația (46) exprimă proprietatea de adiținitate a funcțiilor de undă $\vec{\psi}_i$

Ridicînd scalar la patrat membri cu membru ecuația (46) obținem

$$(\vec{\psi}, \vec{\psi}) = 2\sum_{i=1\,k=1}^{n} c_i c_k(\vec{\psi}_i, \vec{\psi}_k) + \sum_{j=1}^{n} c_j^2(\vec{\psi}_j, \vec{\psi}_j) \tag{47}$$

unde $i \neq k$. Produsele scalare $(\vec{\psi}, \vec{\psi})$, $(\vec{\psi}_i, \vec{\psi}_k)$ și $(\vec{\psi}_j, \vec{\psi}_j)$ au respectiv va-

lorile $(\vec{\psi}, \vec{\psi}) = \psi^2 \cos(\vec{\psi}, \vec{\psi}) = \psi^2$; $(\vec{\psi}_i, \vec{\psi}_k) = \psi_i \psi_k \cos(\vec{\psi}_i \vec{\psi}_k)$; $(\vec{\psi}_j, \vec{\psi}_j) = \psi_j^2 \cos|(\vec{\psi}_j, \vec{\psi}_j) = \psi_j^2$ astfel încît, relația (47) devine

$$\psi^2 = 2 \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1} c_i c_k \psi_i \psi_k \cos(\vec{\psi}_i, \vec{\psi}_k) + \sum_{j=1}^{n} c_j^2 \psi_j^2 \qquad (47')$$

În cazul particular cînd vectorii $\vec{\psi}_1, \vec{\psi}_2 \ldots \vec{\psi}_n$ sînt colineari avem

$$|\cos(\vec{\psi}_i, \vec{\Phi}_k)| = 1$$

și relația (47') se reduce la

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} c_i \psi_i$$

care nu este altceva decît relația (44) ce exprimă soluția ecuației undelor (1) ca o sumă de alte n soluții scrisă în felul obișnuit. Relația(44) nu este deci decît un caz particular al relației vectoriale (46) cînd vectorii de undă ψ_i sînt colineari.

Considerațiile precedente ne permit să dăm o formă mai unitară interpretării fenomenelor de interferență și polarizare din optică fără să recurgem la analogiile mecanice cu mediile materiale elastice deja perimate.

Să considerăm cazul particular cînd soluția (46) a ecuației (45') este constituită din suma a doi vectori de undă $\vec{\psi}_1$ și $\vec{\psi}_2$ adică avem relația vectorială

$$\vec{\psi} = c_1 \vec{\psi}_1 + c_2 \vec{\psi}_2$$

Din relațiile (47) sau (47') rezultă

$$\psi^2 = c_1^2 \psi_1^2 + c_2^2 \psi_2^2 + 2 c_1 c_2 \psi_1 \psi_2 \cos(\vec{\psi}_1, \vec{\psi}_2) \qquad (48)$$

CU PRIVIRE LA UNELE PROBLEME DE MECANICĂ CUANTICĂ MATRICIALĂ

Conf. *SIMA D. PETRE*, Institutul Politehnic-Brașov

1. Asupra relației dintre matricea termen spectral și matricea hemiltonnian.

În lucrarea [24] s-a arătat că frecvența ν corespunzătoare tranziției cuantice $m \to n$ este dată de diferența dintre termenul spectral corespunzător nivelului energetic m, T_m și termenul spectral corespunzător nivelului energetic n:

$$\nu_{mn} = T_m - T_n. \qquad (1)$$

Introducînd matricea termen spectral, al cărui termen general este T_{mn} :

$$\| T \| = \left\| \begin{array}{l} T_{11}\ T_{12}\ T_{13} \ldots\ T_{1n} \\ T_{21}\ T_{22}\ T_{23} \ldots\ T_{2n} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ T_{m1}\ T_{m2}\ T_{m3} \ldots\ T_{mn} \end{array} \right\|, \tag{2}$$

egalitatea (1) se mai scrie matricial :

$$\nu_{mn} = \left\| \begin{array}{l} T_{11}\ T_{12}\ T_{13} \ldots\ T_{1m} \\ T_{21}\ T_{22}\ T_{23} \ldots\ T_{2m} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ T_{m1}\ T_{m2}\ T_{m3} \ldots\ T_{mm} \end{array} \right\| - \left\| \begin{array}{l} T_{11}\ T_{12}\ T_{13} \ldots\ T_{1n} \\ T_{21}\ T_{22}\ T_{23} \ldots\ T_{2n} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ T_{n1}\ T_{n2}\ T_{n3} \ldots\ T_{nn} \end{array} \right\|, \tag{3}$$

sau

$$\nu_{mn} = T_{mm} - T_{nn}. \tag{4}$$

Să efectuăm acum diferența produselor matricilor :

$$\| T \| \cdot \| q \| - \| q \| \cdot \| T \|, \tag{5}$$

în care

$$\| q \| = \left\| \begin{array}{l} q_{11}\ q_{12}\ q_{13} \cdots\ q_{1n} \\ q_{21}\ q_{22}\ q_{23} \cdots\ q_{2n} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ q_{m1}\ q_{m2}\ q_{m3} \cdots\ q_{mn} \end{array} \right\|.$$

este matricea coordonată.

În baza regulii de înmulțire a matricilor, elementul din linia m și coloana n a primei matrici produs va fi :

$$(T \cdot q)_{mn} = \sum_{j=k=1}^{j=k=n} T_{mj}\, q_{kn}.$$

Analog se deduce expresia elementului din linia m și coloana n a celei de a doua matrice produs :

$$(q \cdot T)_{mn} = \sum_{j=k=1}^{j=k=n} q_{mj}\, T_{kn}.$$

Prin urmare expresia (5) este o matrice al cărui element general este :

$$(T \cdot q)_{mn} - (q \cdot T)_{mn} = \sum_{j=k=1}^{j=k=n} (T_{mj} \cdot q_{kn} - q_{mj} \cdot T_{kn}). \tag{6}$$

În cazul în care matricea termen spactral $\| T \|$ este o matrice diagonală, adică :

$$\| T \| = \left\| \begin{array}{l} T_{11}0\ \ 0 \ldots 0 \\ 0\ \ T_{22}0 \ldots 0 \\ \ldots\ldots\ldots \\ 0\ \ 0\ \ 0 \ldots T_{mm} \end{array} \right\|,$$

din (6) se obține :

$$(T\cdot q)_{mn} - (q\cdot T)_{mn} = T_{mm}\cdot q_{mn} - q_{mn}\cdot T_{nn};$$

sau

$$(T\cdot q - q\cdot T)_{mn} = (T_{mm} - T_{nn})q_{mn}. \tag{7}$$

Ținînd seama de (4), relația (7) devine :

$$(T\cdot q - q\cdot T)_{mn} = \nu_{mn}q_{mn}. \tag{8}$$

Avînd în vedere că :

$$q_{mn} = a_{mn}e^{2\pi i\nu_{mn}t},$$

rezultă prin derivare în raport cu timpul :

$$q_{mn} = 2\pi i\nu_{mn}a_{mn}e^{2\pi ti_{mn}t} = 2\pi i\nu_{mn}q_{mn},$$

de unde :

$$\nu_{mn}q_{mn} = \frac{q_{mn}}{2\pi i}. \tag{9}$$

Ținînd seama de egalitatea (9), relația)8) devine :

$$(T\cdot q - q\cdot T)_{mn} = \frac{1}{2\pi i}q_{mn}. \tag{10}$$

În mecanica cuantică matricială se poate introduce, prin analogie cu mecanica analitică, matricea hamiltonian :

$$\|H\| = \left\| \begin{array}{cccc} H_{11} & H_{12} & H_{13}\cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23}\cdots & H_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{m1} & H_{m2} & H_{m3}\cdots & H_{mn} \end{array} \right\|,$$

Înlocuind coordonata generalizată q și impulsul generalizat p cu matricele $\|q\|$ și $\|p\|$.

Matricea hamiltonian satisface egalitățile :

$$\left.\begin{aligned} \|H\|\cdot\|q\| - \|q\|\cdot\|H\| &= \frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial\|H\|}{\partial\|p\|}; \\ \|H\|\cdot\|p\| - \|p\|\cdot\|H\| &= -\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial\|H\|}{\partial\|q\|}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Sau dezvoltat :

$$\left\| \begin{array}{cccc} H_{11} & H_{12} & H_{13}\cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23}\cdots & H_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{m1} & H_{m2} & H_{m3}\cdots & H_{mn} \end{array} \right\| \cdot \left\| \begin{array}{cccc} q_{11} & q_{12} & q_{13}\cdots & q_{1n} \\ q_{21} & q_{22} & q_{23}\cdots & q_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ q_{m1} & q_{m2} & q_{m3}\cdots & q_{mn} \end{array} \right\| - \left\| \begin{array}{cccc} q_{11} & q_{12} & q_{13}\cdots & q_{1n} \\ q_{21} & q_{22} & q_{23}\cdots & q_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ q_{m1} & q_{m2} & q_{m3}\cdots & q_{mn} \end{array} \right\| \times$$

$$\times \begin{Vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} \cdots & H_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \cdot \cdot & \cdot \\ H_{m1} & H_{m2} & H_{m3} \cdots & H_{mn} \end{Vmatrix} = \frac{h}{2\pi i} \begin{Vmatrix} \frac{\partial H_{11}}{\partial p_{11}} & \frac{\partial H_{12}}{\partial p_{12}} & \frac{\partial H_{13}}{\partial p_{13}} \cdots & \frac{\partial H_{1n}}{\partial p_{1n}} \\ \frac{\partial H_{21}}{\partial p_{21}} & \frac{\partial H_{22}}{\partial p_{22}} & \frac{\partial H_{23}}{\partial p_{23}} \cdots & \frac{\partial H_{2n}}{\partial p_{2n}} \\ \cdot & \cdot & \cdot \cdot \cdot & \cdot \\ \frac{\partial H_{m1}}{\partial p_{m1}} & \frac{\partial H_{m2}}{\partial p_{m2}} & \frac{\partial H_{m3}}{\partial p_{m3}} \cdots & \frac{\partial H_{mn}}{\partial p_{mn}} \end{Vmatrix};$$

$$\begin{Vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} \cdots & H_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \cdot \cdot & \cdot \\ H_{m1} & H_{m2} & H_{m3} \cdots & H_{mn} \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} \cdots & p_{1n} \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} \cdots & p_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \cdot \cdot & \cdot \\ p_{m1} & p_{m2} & p_{m3} \cdots & p_{mn} \end{Vmatrix} - \begin{Vmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} \cdots & p_{1n} \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} \cdots & p_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \cdot \cdot & \cdot \\ p_{m1} & p_{m2} & p_{m3} \cdots & p_{mn} \end{Vmatrix} \times$$

$$\times \begin{Vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} \cdots & H_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \cdot \cdot & \cdot \\ H_{m1} & H_{m2} & H_{m3} \cdots & H_{mn} \end{Vmatrix} = \frac{h}{2\pi i} \begin{Vmatrix} \frac{\partial H_{11}}{\partial q_{11}} & \frac{\partial H_{12}}{\partial q_{12}} & \frac{\partial H_{13}}{\partial q_{13}} \cdots & \frac{\partial H_{1n}}{\partial q_{1n}} \\ \frac{\partial H_{21}}{\partial q_{21}} & \frac{\partial H_{22}}{\partial q_{22}} & \frac{\partial H_{23}}{\partial q_{23}} \cdots & \frac{\partial H_{2n}}{\partial q_{2n}} \\ \cdot & \cdot & \cdot \cdot \cdot & \cdot \\ \frac{\partial H_{m1}}{\partial q_{m1}} & \frac{\partial H_{m2}}{\partial q_{m2}} & \frac{\partial H_{m3}}{\partial q_{m3}} \cdots & \frac{\partial H_{mn}}{\partial q_{mn}} \end{Vmatrix}.$$

Avînd în vedere sistemul de ecuaţii ale lui Hamilton :

$$\left.\begin{aligned} \dot{q}_k &= \frac{\partial H}{\partial p_k} \ (K = 1, 2, \ldots, s) \\ \dot{p}_k &= -\frac{\partial H}{\partial q_k} \ (K = 1, 2, \ldots, s,) \end{aligned}\right\}, \tag{12}$$

se poate scrie matricial :

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \| H \|}{\partial \| p \|} &= \| \dot{p} \| ; \\ \frac{\partial \| H \|}{\partial \| q \|} &= -\| \dot{q} \| \end{aligned}\right\}, \tag{13}$$

Sau dezvoltat :

$$\left.\begin{aligned}
&\left\|\begin{matrix}
\frac{\partial H_{11}}{\partial p_{11}} & \frac{\partial H_{12}}{\partial p_{12}} & \frac{\partial H_{13}}{\partial p_{13}} & \cdots & \frac{\partial H_{1n}}{\partial p_{1n}} \\
\frac{\partial H_{21}}{\partial p_{21}} & \frac{\partial H_{22}}{\partial p_{22}} & \frac{\partial H_{23}}{\partial p_{23}} & \cdots & \frac{\partial H_{2n}}{\partial p_{2n}} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\frac{\partial H_{m1}}{\partial p_{m1}} & \frac{\partial H_{m2}}{\partial p_{m2}} & \frac{\partial H_{m3}}{\partial p_{m3}} & \cdots & \frac{\partial H_{mn}}{\partial p_{mn}}
\end{matrix}\right\| = \left\|\begin{matrix}
\dot{q}_{11} & \dot{q}_{12} & q_{13} \cdots & \dot{q}_{1n} \\
\dot{q}_{21} & \dot{q}_{22} & \dot{q}_{23} \cdots & \dot{b}_{2n} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\dot{q}_{m1} & \dot{q}_{m2} & \dot{q}_{m3} \cdots & \dot{q}_{mn}
\end{matrix}\right\|, \\
&\left\|\begin{matrix}
\frac{\partial H_{11}}{\partial q_{11}} & \frac{\partial H_{12}}{\partial q_{12}} & \frac{\partial H_{13}}{\partial q_{13}} & \cdots & \frac{\partial H_{n1}}{\partial q_{n1}} \\
\frac{\partial H_{21}}{\partial q_{21}} & \frac{\partial H_{22}}{\partial q_{22}} & \frac{\partial H_{23}}{\partial q_{23}} & \cdots & \frac{\partial H_{2n}}{\partial q_{2n}} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\frac{\partial H_{m1}}{\partial q_{m1}} & \frac{\partial H_{m2}}{\partial q_{m2}} & \frac{\partial H_{m3}}{\partial q_{m3}} & \cdots & \frac{\partial H_{mn}}{\partial q_{mn}}
\end{matrix}\right\| = -\left\|\begin{matrix}
\dot{p}_{11} & \dot{p}_{12} & \dot{p}_{13} \cdots & \dot{p}_{1m} \\
\dot{p}_{21} & \dot{p}_{22} & \dot{p}_{23} \cdots & \dot{p}_{2n} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
\dot{p}_{m1} & \dot{p}_{m2} & \dot{p}_{m3} \cdots & \dot{p}_{mn}
\end{matrix}\right\|.
\end{aligned}\right\}$$

Egalitățile (11) devin :

$$\left.\begin{aligned}
\| H \| \cdot \| q \| - \| q \| \cdot \| H \| &= \frac{h}{2\pi i} \| \dot{q} \|; \\
\| H \| \cdot \| p \| - \| p \| \cdot \| H \| &= \frac{h}{2\pi i} \| \dot{p} \|
\end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

Sau dezvoltat ;

$$\left\|\begin{matrix}
H_{11} & H_{12} & H_{13} \cdots & H_{1n} \\
H_{21} & H_{22} & H_{23} \cdots & H_{2n} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
H_{m1} & H_{m2} & H_{m3} \cdots & H_{mn}
\end{matrix}\right\| \cdot \left\|\begin{matrix}
q_{11} & q_{12} & q_{13} \cdots & q_{1n} \\
q_{21} & q_{22} & q_{23} \cdots & q_{2n} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
q_{m1} & q_{m2} & q_{m3} \cdots & q_{mn}
\end{matrix}\right\| - \left\|\begin{matrix}
q_{11} & q_{12} & q_{13} \cdots & q_{1n} \\
q_{21} & q_{22} & q_{23} \cdots & q_{2n} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
q_{m1} & q_{m2} & q_{m3} \cdots & q_{mn}
\end{matrix}\right\| \times$$

$$\times \left\|\begin{matrix}
H_{11} & H_{12} & H_{13} \cdots & H_{1n} \\
H_{21} & H_{22} & H_{23} \cdots & H_{2n} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
H_{m1} & H_{m2} & H_{m3} \cdots & H_{mn}
\end{matrix}\right\| = \frac{h}{2\pi i} \left\|\begin{matrix}
\dot{q}_{11} & \dot{q}_{12} & \dot{q}_{13} \cdots & \dot{q}_{1n} \\
\dot{q}_{21} & \dot{q}_{22} & \dot{q}_{23} \cdots & \dot{q}_{2n} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
q_{m1} & q_{m2} & q_{m3} \cdots & q_{mn}
\end{matrix}\right\|;$$

$$\left\|\begin{matrix}
H_{11} & H_{12} & H_{13} \cdots & H_{1m} \\
H_{21} & H_{22} & H_{23} \cdots & H_{2n} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
H_{m1} & H_{m2} & H_{m3} \cdots & H_{mn}
\end{matrix}\right\| \cdot \left\|\begin{matrix}
p_{11} & p_{12} & p_{13} \cdots & p_{1m} \\
p_{21} & p_{22} & p_{23} \cdots & p_{2n} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
p_{m1} & p_{m2} & p_{m3} \cdots & p_{mn}
\end{matrix}\right\| - \left\|\begin{matrix}
p_{11} & p_{12} & p_{13} \cdots & p_{1n} \\
p_{21} & p_{22} & p_{23} \cdots & p_{2n} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
p_{m1} & p_{m2} & p_{m3} \cdots & p_{mn}
\end{matrix}\right\| \times$$

$$\times \begin{Vmatrix} H_{11} H_{12} H_{13} \cdots H_{1n} \\ H_{21} H_{22} H_{23} \cdots H_{2n} \\ \cdots\cdots\cdots \\ H_{m1} H_{m2} H_{m3} \cdots H_{mn} \end{Vmatrix} = \frac{h}{2\pi i} \begin{Vmatrix} p_{11} p_{12} p_{13} \cdots p_{1n} \\ p_{21} p_{22} p_{23} \cdots p_{2n} \\ \cdots\cdots\cdots \\ p_{m1} p_{m2} p_{m3} \cdots p_{mn} \end{Vmatrix}.$$

Prin urmare elementele generale ale matricilor $\| H \|$, $\| q \|$, $\| p \|$, $\| \dot{q} \|$ și $\| \dot{p} \|$ satisfac egalitățile :

$$\left.\begin{aligned} \sum_{j=k=1}^{j=k=n} H_{mj} q_{kn} - \sum_{j=k=1}^{j=k=n} q_{mj} H_{kn} &= \frac{h}{2\pi i} \dot{q}_{mn} ; \\ \sum_{j=k=1}^{j=k=n} H_{mj} p_{kn} - \sum_{j=k=1}^{j=k=n} p_{mj} H_{kn} &= \frac{h}{2\pi i} \dot{p}_{mn} , \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

care se mai pot scrie :

$$\left.\begin{aligned} (H \cdot q - q \cdot H)_{mn} &= \frac{h}{2\pi i} \dot{q}_{mn} ; \\ (H \cdot p - p \cdot H)_{mn} &= \frac{h}{2\pi i} \dot{p}_{mn} . \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Prima egalitate (16) devine, ținînd seama de (10) :

$$(H \cdot q - q \cdot H)_{mn} = h (T \cdot q - q \cdot T)_{mn} , \tag{17}$$

de unde :

$$(H - hT)_{mn} q_{mn} = q_{mn} (H - hT)_{mn} . \tag{18}$$

Din (18) rezultă că matricea $\| H - hT \|$ este o matrice comutabilă cu matricea $\| q \|$, fiind în același timp o matrice diagonală. Prin urmare avem :

$$H_{mm} - hT_{m} = H_{nn} - hT_{nn} , \tag{19}$$

de unde :

$$H_{mm} - H_{nn} = h (T_{mm} - T_{nn}) . \tag{20}$$

Ținînd seama de (4), egalitatea (20) devine :

$$H_{mm} - H_{nn} = h \nu_{mn} . \tag{21}$$

Introducînd notațiile

$$H_{mm} = E_{m} ; \; H_{nn} = E_{n} ; \; \nu_{mn} = \nu , \tag{22}$$

unde E_{m} și E_{n} sînt energiile corespunzătoare stărilor cuantice m și n, relația (21) devine :

$$E_{m} - E_{n} = h \nu_{mn} . \tag{23}$$

S-a obținut astfel legea frecvențelor din teoria lui Bohr, în conformitate cu care trecerea de la starea energetică cuantificată E_{m} la o altă stare energetică cuantificată E_{n} se poate face fie prin absorbție, fie prin emisie de energie radiantă $h\nu$, astfel încît să fie satisfăcută condiția (23).

În cazul în care atomul trece de la o stare energetică cuantificată inferioară la o stare energetică cuantificată superioară, va absoarbe o cuantă ; dacă însă atomul trece de la o stare energetică cuantificată superioară la o stare energetică cuantificată inferioară, el va emite o cuantă.

2. *Asupra teoriei oscilatorului liniar.*

Considerăm pe axa Ox un punct fix 0 şi un punct M de masă m, asupra căruia acţionează forţa cvasielastică :

$$F = - kx, \tag{24}$$

unde x reprezintă distanţa de la punctul fix 0 la punctul curent M (fig. 1)

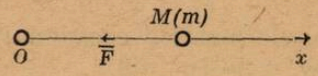


Fig. 1

forţa fiind dirijată către punctul fix 0.

Un astfel de sistem fizic poartă denumirea de oscilator armonic liniar. Ecuaţia diferenţială a mişcării oscilatorului armonic liniar va fi, deci :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = - kx,$$

care se mai scrie :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m} x = 0. \tag{25}$$

Scriind ecuaţia (25) sub formă matricială, se obţine :

$$\| \ddot{q} \| + 4\pi^2 \nu_0^2 \| q \| = 0, \tag{26}$$

în care :

$$\left\| \begin{matrix} \frac{d^2q_{11}}{dt^2} & \frac{d^2q_{12}}{dt^2} & \frac{d^2q_{13}}{dt^2} & \cdots & \frac{d^2q_{1n}}{dt^2} \\ \frac{d^2q_{21}}{dt^2} & \frac{d^2q_{22}}{dt^2} & \frac{d^2q_{23}}{dt^2} & \cdots & \frac{d^2q_{2n}}{dt^2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{d^2q_{m1}}{dt^2} & \frac{d^2q_{m2}}{dt^2} & \frac{d^2q_{m3}}{dt^2} & \cdots & \frac{d^2q_{mn}}{dt^2} \end{matrix} \right\| = \left\| \begin{matrix} {}_1\ddot{q}_1 & \ddot{q}_{12} & \ddot{q}_{13} & \cdots & \ddot{q}_{1n} \\ \ddot{q}_{21} & \ddot{q}_{22} & \ddot{q}_{23} & \cdots & \ddot{q}_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \ddot{q}_{m1} & \ddot{q}_{m2} & \ddot{q}_{m3} & \cdots & \ddot{q}_{mn} \end{matrix} \right\|$$

este matricea acceleraţie ;

$\| q \|$ — matricea coordonată ;

ν_0 — frecvenţa proprie a oscilatorului.

Cunoscînd că, coordonatele q_{mm} de poziţie ale electronului care se află pe un anumit nivel energetic sînt date de :

$$q_{mm} = a_{mm} \, e^{2\pi i \nu_{mn} t}, \tag{27}$$

în care a_{mn} este amplitudinea complexă a oscilațiilor corespunzătoare tranziției $m \to n$, iar ν_{mn} — frecvența undei electromagnetice emise, derivînd de două ori în raport cu timpul egalitatea (27), se obține :

$$\ddot{q}_{mn} = -4\pi^2 \nu_{mn}^2 q_{mn}. \tag{28}$$

Ținînd seama de (28), ecuația (26) devine :

$$q_{mn}(\nu_m^2 - \nu_0^2) = 0. \tag{29}$$

Pentru $q_{mn} \neq 0$, din (29) deducem :

$$\nu_{mn} = \pm \nu_0. \tag{30}$$

Prin urmare elementele matricii coordonată $\| q \|$ sînt nule cu excepția celor care satisfac condiția (30).

Înlocuind (30) în (23), se obține :

$$E_m - E_n = \pm h\nu_0. \tag{31}$$

Avînd în vedere că două elemente ale matricii diagonale $\| H \|$ diferă între ele prin mărimea $h\nu$, rezultă că numărul m din relația (31) nu poate căpăta decît valorile :

$$n + 1 ; \; n - 1.$$

În aceste condiții din (30) se deduce :

$$\nu_{n+1,n} = +\nu_0 ; \; \nu_{n-1,n} = -\nu_0. \tag{32}$$

Cunoscînd din mecanica analitică că hamiltonianul oscilatorului armonic are expresia :

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{k}{2} q^2, \tag{33}$$

în care :

m_0 este masa oscilatorului armonic ;

p — impulsul oscilatorului armonic ;

q — elongația oscilatorului armonic ;

k — constanta a cărei expresie este : $k = m_0 \omega_0^2 = 4\pi^2 \nu_0^2 m_0$, se poate scrie ușor elementul general al matricii hamiltonian corespunzătoare. Se obține :

$$H_{mn} = \left(\frac{p^2}{2m_0}\right)_{mn} + 2\pi^2 \nu_0^2 m_0 (q^2)_{mn}. \tag{34}$$

Ținînd seama că impulsul oscilatorului armonic rezultă înmulțind masa acestuia cu viteza, se obține :

$$p = m_0 \dot{q} ;$$

relația (34) se mai scrie, deci :

$$H_{mn} = \frac{m_0}{2} (\dot{q} \cdot \dot{q})_{mn} + 2\pi^2 \nu_0^2 m_0 (q \cdot q)_{mn}. \tag{35}$$

Utilizînd regula de înmulțire a marticilor, avem :

$$(\dot{q}\cdot\dot{q})_{mn} = \sum_{j=k=1}^{j=k=n} \dot{q}_{mj}\dot{q}_{kn}\,; \tag{36}$$

$$(q\cdot q)_{mn} = \sum_{j=k=1}^{j=k=n} q_{mj}\,q_{kn}. \tag{37}$$

Din (27) deducem, însă prin derivare :

$$\dot{q}_{mn} = 2\pi i\ \nu_{mn}\ a_{mn}\ e^{2\pi i\nu_{mn}t} = 2\pi i\ \nu_{mn}\ q_{mn}\,; \tag{38}$$

relația (36) devine, deci :

$$(\dot{q}\cdot\dot{q}) = -\,4\pi^2 \sum_{j=k=1}^{j=k=n} \nu_{mj}\,q_{mj}\ \nu_{kn}\,q_{kn}. \tag{39}$$

Avînd în vedere relațiile (37) și (39), relația (35) se mai scrie :

$$H_{mn} = -\,2\pi^2\, m_0 \sum_{j=k=1}^{j=k=n} \nu_{mj}\,q_{mj}\ \nu_{km}\,q_{km} + 2\pi^2\,\nu_0^2\, m_0 \sum_{j=k=1}^{j=k=n} q_{mj}\,q_{km}\,. \tag{40}$$

Matricea hamiltonian $\|H\|$ fiind, după cum am demonstrat, o matrice diagonală, rezultă că $m = n$; prin urmare (40) devine, ținînd seama de asemenea că, conform (22) $H_{mn} = E_m$:

$$H_{mm} = E_m = -\,2\pi^2\, m_0 \sum_{j=k=1}^{j=k=n} \nu_{mj}\,q_{mj}\ \nu_{km}\,q_{km} + 2\pi^2\,\nu_0^2\, m_0 \sum_{j=k=1}^{j=k=n} q_{mj}\,q_{km}\,. \tag{41}$$

Ținînd seama că elementele matricii coordonată $\|q\|$ simetrice față de diagonala principală sînt cantități complexe conjugate, adică matricea $\|q\|$ este o matrice hermitică, ceea ce atrage după sine

$$\nu_{mn} = -\,\nu_{mn}\,, \tag{42}$$

egalitatea (41) devine :

$$E_m = 2\pi^2\, m_0 \sum_{k=1}^{m} (\nu_{mk}^2 + \nu_0^2)\,|q_{mk}|^2. \tag{43}$$

Pentru $m = 0$, din (43) se determină mărimea E_0, în care scop se utilizează și relația [24] :

$$\sum_{k=1}^{m} |\,q_{mk}\,|^2\ \nu_{mk} = -\,\frac{h}{8\pi^2 m_0\,\nu^0}. \tag{44}$$

Avînd în vedere (30), rezultă că mărimea ν_0 este diferită de zero numai pentru $k = 1$; avem deci :

$$\nu_0{}^1 = -\,\nu_0. \tag{45}$$

Substituind (45) în (44), se obține :

$$|q_{01}|^2 = \frac{h}{8\pi^2\, m_0\ \nu_0}. \tag{46}$$

Relația (43) devine, deci :

$$E_0 = 4\pi^2\, m_0\ \nu_0^2\,|\,q_{01}|^2 = \frac{h\nu_0}{2}. \tag{47}$$

S-a regăsit, pe această cale, energia de zero a oscilatorului armonic.

În adevăr, cunoscînd că energia totală a oscilatorului armonic liniar este :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (n = 0, 1, \ldots), \tag{48}$$

n fiind numărul cuantic principal, pentru $n = 0$ se obţine aşa-numitele oscilaţii de zero ale oscilatorului armonic a căror energie, numită energie de zero este :

$$E_0 = \frac{h\nu}{2},$$

adică egalitatea (47).

BIBLIOGRAFIE

[1] *Andr Angot* : Complemente de matematici. Editura tehnică, Bucureşti — 1966.
[2] *Arghiriade E.* : Curs de algebră superioară, vol. I. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti — 1962.
[3] *Belcin Gh.* : Matrici şi sisteme de ecuaţii liniare. În gazeta matematică seria A, nr. 1 şi 2, 1967.
[4] *Беме Г.*: Квантовая механика. Москва, 1965.
[5] *Bîrcă D. G.* : Noţiuni de mecanică cuantică. În manualul de fizică, vol. II, editura didactică şi pedagogică, Bucureşti — 1965.
[6] *Blohinţev D.* : Bazele mecanicii cuantice. Editura tehnică, Bucureşti — 1954.
[7] *Ciorănescu N.* : Tratat de matematici speciale. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti — 1963.
[8] *Cişmaş Al.* : Fizica generală. Editura tehnică, Bucureşti — 1962.
[9] *Constantinescu F., Magyari E.* : Mecanică cuantică — probleme. Editura tehnică, Bucureşti
[10] *Давыдов А.*: Квантова механика. Москва, 1965. — 1968.
[11] *Dirac P.* : The Principles of Quantum Mechanics, Oxford — 1935.
[12] *Drăganu M.* : Introducere matematică în fizica teoretică modernă. Editura tehnică, Bucureşti — 1967.
[13] *Фадеев Д. К., Фадеева Б. Н.*: Вычислительные методы линейной алечебры. Москва, 1963.
[14] *Friş S. E., Timoreva V. A.* : Curs de fizică generală. Editura tehnică, Bucureşti — 1954.
[15] *Ionescu P., Hafner H.* : Elemente de calcul tensorial şi unele aplicaţii în fizică. În revista de fizică şi chimie, nr. 3, 1967.
[16] *Landau L., Lifşiţ E.*: Mecanica cuantică. Editura tehnică, Bucureşti — 1965.
[17] *Messiah A.* : Mécanique quantique, Paris — 1959.
[18] *Plăcinţeanu I.* : Mecanica vectorială şi analitică. Editura tehnică, Bucureşti — 1959.
[19] *Roman P.* : Advanced Quantum Theory, Addision-Wesley Publising Co., New York, 196, 1965.
[20] *Schiff L.* : Quantum Mechanics, New York — 1949.
[21] *Schaefer Cl.* : Einfiihrung in die Theoretische Physik, Bd. III, 2, Berlin — 1951.
[22] *Sima P.* : Curs de mecanică teoretică, litografiat — 1963.
[23] *Sima P.* : Asupra utilizării calculului tensorial în mecanica teoretică. În gazeta matematică şi fizică, seria A, nr. 10/1962.
[24] *Sima P.* : Asupra unor probleme de mecanică cuantică matricială. În revista de fizică şi chimie, seria A, nr. 3/1968.
[25] *Stoenescu Al., Silaş Gh.* : Mecanica teoretică. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti — 1963.
[26] *Ţiţeica R., Stănescu N.* : Fizica. Editura tehnică, Bucureşti — 1957.
[27] *Vasiu M.* : Fizica teoretică. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti — 1965.
[28] *Vîlcovici V., Bălan St., Voinea R.* : Mecanica teoretică. Editura tehnică, Bucureşti — 1963.

MATERIALE PLASTICE REZULTATE DIN PROCESE DE POLIMEZARE

Prof. M. STOICA – Alexandria

Referindu-ne la criteriul plasticității, prin mase plastice se înțeleg acele substanțe care se fabrică sau se prelucrează prin procedee de deformare plastică, turnare, presare sau suflare.

Clasificarea maselor plastice se poate face după mai multe criterii:

1) După comportarea la încălzire:

a) Termoplaste. Se numesc termoplaste acelea care se pot modifica reversibil, înmuindu-se la căldură și întărindu-se din nou la răcire.

b) Termorigide. Se mai numesc și termoreactive și se caracterizează prin aceia că ciclul de înmuiere și întărire nu se mai poate repeta.

2) După structura sau catena de bază se deosebesc.

a) mase plastice cu „carbocatenă" a căror catenă este formată numai din atomi de carbon.

b) cu catenă eterogenă, care conține în catenă în afară de carbon și atomi ai altor elemente ca: O.N.S. Si, etc.

c) după forma moleculei, unele au catenă liniară iar altele au catenă ramificată.

3) Iar după caracterul reacției chimice care stă la baza sintezei lor, pot fi împărțite în mase plastice *de polimerizare* și mase plastice *de policondensare.*

– masele plastice de polimerizare au structură homopolimer.

– masele plastice de copolimerizare au structură heteropolimeră.

4) După modul cum sînt prelucrate în industrie masele plastice pot fi clasificate astfel:

a) mase plastice ce înlocuiesc pielea, sticla, lemnul, fierul(materiale de construcție).

b) fibre sintetice ce înlocuiesc mătasea, lîna, bumbacul și care sînt folosite în toate domeniile industriei de țesături și împletituri.

5) Importantă din punct de vedere sintetic și științific este clasificarea maselor plastice în funcție de monomerul folosit în procesul de polimerizare.

Astfel, polimerii etenici au următoarea clasificare:

a) *polimeri etenici, hidrocarburi*

– polietena-polietilenă

$$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\ldots$$

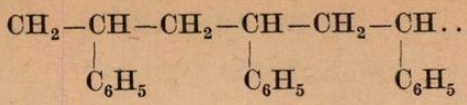
– polipropilenă

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-\ldots$$

– poliizobutilena

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{C}=CH-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{C}-CH_2\ldots$$

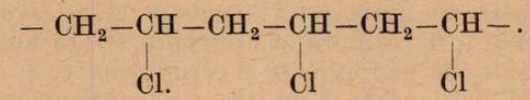
— polistirenul



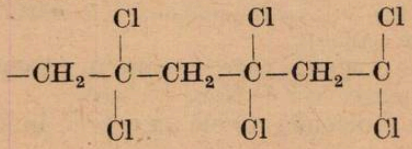
b) *polimeri etenici halogenați*

Dintre acestea fac parte :

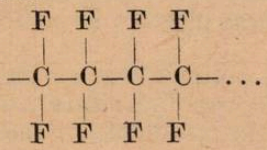
— policlorura de vinil



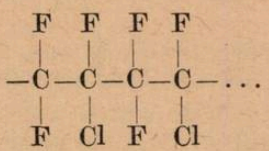
— clorura de viniliden



— politetrafluor etilena

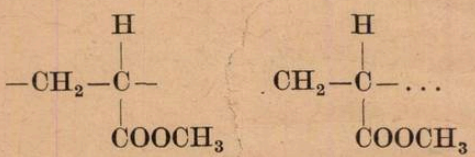


— politriflor clor-etilena :

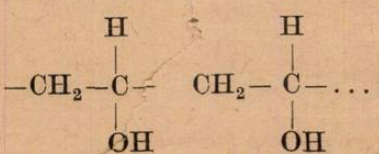


c) *Polimeri etenici cu grupe funcționale alcoolice și derivații lor.*
Cei mai importanți din această grupă sînt :

— acetatul de vinil

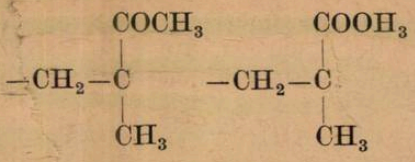


— alcoolul polivinilic

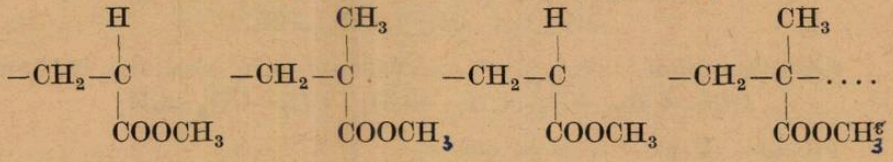


) *polimeri etenici cu grupe funcționale acide și derivații lor.*

- polimetacrilatul de metil

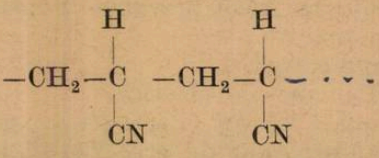


— acetat de vinil + metacrilat de metil (copolimer)



e) *polimeri etenici care conțin azot*

— nitrilul acrilic :



I. Produsele macromoleculare obținute prin polemizarea unor olefine

Produsele macromoleculare obținute prin polimerizarea unor olefine se numesc polimeri etenici hidrocarburi.

Prin polimeri etenici se înțeleg acei produși macromoleculari rezultați prin reacții de adiție a monomerilor care nu conțin în moleculă decît atomi de carbon și hidrogen. — Monomerii din care se obțin acești produs cuprind atît hidrocarburi aciclice nesaturate cu dublă legătură, cum ar fi : etilena, izobutilena, butinele normale, etc., cît și hidrocarburi aromatice cu dublă legătură la catena laterală, cum ar fi stirenul sau derivații săi.

Datorită structurii lor, toți polimerii etenici, posedă proprietăți electrice excepționale, în special în domeniul curenților de înaltă frecvența și rezistență chimică foarte bună cea ce îi face apți pentru construirea unor piese în aparatura chimică. — Propietățile mecanice, termice, etc, variază de la polimer la polimer în funcție de monomerul și de mărimea catenelor laterale.

Dintre acestea fac parte :

a) polietena (polietilena)
b) poliizoproprilena
c) polizobutilena
d) polistirnul

Toate se obțin în țara noastră pe baza chimizării gazului metan sau a produselor rezultate de la cracarea țițeiului.

A. Poliet (polietilena)

Mult timp sa crezut că etilena nu poate forma polimeri înalți datorită stabilității dublei legături, stabilitate care nu este micșorată nici prin asimetria moleculei, nici prin grupele polare. Primii polimeri în industrie au apărut acum 28 ani și se prezentau ca materiale moi cu aspect de ceară cu greutăți moleculare între 3000—8000.

Ulterior s-au obținut polimeri cu greutăți moleculare de 2 chiar 60.000, care au proprietăți mecanice mai bune.

Fabricarea etilenei

Pentru procesele de polimerizare este necesar o etilenă pu special lipsită de omologi superiori, din care cauză se folosește o e obținută prin deshidratarea alcoolului etilic, astfel :

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2O+CH_2=CH$$

sau din acetilenă prin hidrogenare selectivă.

$$CH\equiv CH+H_2 \xrightarrow{Ni} CH_2=CH_2$$

Rezultate bune a dat și etena obținută prin cracarea butanului.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_3+CH_2=CH_2$$

Procedee de polimerizarea etenei

Din cauza inerției dublei legături a etilenei, pentru polimerizarea ei trebuie să se lucreze în condiții foarte energice atît la temperatură cît și la presiune. Se folosesc două procedee industriale după cum se urmărește obținerea de polimeri :

a) folosiți drept ceruri.

b) folosiți pentru masele plastice.

— pentru polimeri folosiți ca ceruri se poate lucra la presiune de 500 atmosfere și temperatura de cca. 200°C, folosind drept catalizator oxigenul în proporție de 1—3%, sau în soluție de alcool metilic folosind drept catalizator peroxidul de benzoil.

— pentru polimeri folosiți drept masă plastică se poate lucra la 200 atmosfere și temperatruă de 160—180°C.

Procesul chimic de polimerizarea etenei poate fi prezentat schematic astfel :

$$CH_2=CH_2+CH_2=CH_2+CH_2=CH_2\ldots\longrightarrow$$

$$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\ldots$$

Macromolecula polietenei este astfel saturată și deci corespunde polimerilor liniari saturați.

Proprietățile polietilenei

Produsele industriale se prezintă ca materiale solide, albe opalescente sau colorate și se împart de obicei în cinci tipuri după vîscozitatea materialului în stare topită pînă la temperatura de 190°C.

Produsele cu temperatura de înmuiere la 115—112°C, iar rezistența de tracțiune 160—140 Kg/cm³ se utilizează ca mase plastice, iar cele cu temperatura de înmuiere 100—106°C, iar rezistența de tracțiune 80—100 și 120 kg/cm³ se utilizează ca înlocuitor de ceruri naturale sau ca adausuri la acestea pentru a ridica punctul de înmuiere.

Toate tipurile se caracterizează prin aceia că intervalul dintre temperatura de înmuiere și cea de scurgere este foarte mic și prin aceia că la temperaturi mai înalte decît cea de curgere sînt lichide relativ fluide. Această proprietate se datorește catenei plane și simetrice, care favorizează orientarea crisalitelor.

Temperatura de înghețare în jurul a —20°C.

În ceea ce privește solubilitatea, toate tipurile sînt insolubile în orice dizolvant, pînă la temperatura de 60—70°C. Peste aceste temperaturi se dizolvă în hidrocarburi olefinice și aromatice cît și în produși clorurați.

Rezistența la agenții corozorii este foarte mare. Uneori acizii: sulfuric și azotic concentrați produc o ușoară carbonizare la cca. 100°C.

Întrebuințări

Mari cantități de polietenă se folosesc ca manta pentru cablurile coaxiale de înaltă frecvență.

Ambalaje în diverse domenii, apoi sub formă de recipiente, la fabricarea de filme, la capace și cutii folosite în toate domeniile, acestea prin faptul că este rezistentă la solvenți. — Bazat tot pe această proprietate din etilenă se fabrica butoaie și cisterne pentru benzină.

Prelucrarea polietilenei se face în mașini de extrudere sau în prese de injecție.

Sînt cunoscute de asemenea flacoane din polietilenă mulată prin insuflare. Conținutul lor iese afară prin ușoară apăsare a pereților flexibili. Datorită acestui fapt, aceste flacoane sînt folosite pentru produse farmaceutice sau cosmetice.

Răsadurile și culturile de zarzavat sînt protejate contra agenților atmosferici cu polietilenă.

Prin adăugare de materiale de umplutură din polietilenă se pot confecționa: cești, pahare, farfurii, precum și țevi sau fitinguri folosite în instalațiile sanitare, de asemenea racorduri și plăci.

Alături de instalațiile sanitare întîlnim din ce în ce mai frecvent pe glob conducte de petrol sau pentru transportul substanțelor chimice din polietilenă.

Un strat de polietilenă așternut pe cîmp ajută la o recoltă mai bogată cu muncă mai puțină. El reține umezeala solului, îi mărește temperatura, împiedică în mare măsură creșterea buruienilor, ocrotește planta, împiedicînd putrezirea pe teren ud.

Emulsia de polietilenă pe suprafețe mari ca substrat protector împotriva vaporilor, în construcții face ca acestea să reziste la variații de temperaturi.

B. Polipropietilena

Propilena hidrocarbură liniară olefinică omologul superior al etenei poate fi și ea polimerizată la temperatura de 30—70°C și 0,5—3 at,. în prezența catalizatorului $TiCl_3$ în soluție de trimetilaluminiu în heptan.

Sau obținut două tipuri de propilenă (Moplin) un produs cu proprietate moleculară mică (aproximativ 80.000) folosit în confecționarea de pelicule, filme, flacoane și alt tip cu greutate moleculară mare (aproximativ 150.000), care se poate prelucra ușor.

Moplinul se caracterizează prin stabilitate termică și stabilitate față de agenții chimici.

Procesul de polimerizare se prezintă schematic asemănător celui al etenei:

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_3} + \overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_3} \ldots \longrightarrow -\overset{1}{CH_2}-\overset{2}{CH}(\overset{3}{CH_3})-\overset{1}{CH_2}-\overset{2}{CH}(\overset{3}{CH_3})- \ldots$$

Polipropilena poate fi considerată între tipurile noi de macromolecule și în același timp cel mai ușor termoplast. O întrebuințare de largă im-

portanță oferă acestei macromolecule faptul că din ea au fost obținute fire țepoase folosite la confecționarea periilor de diverse tipuri, și chiar fire de tors precum și la împletitul frînghiilor și otgoanelor.

Este cunoscut și un produs de copolimerizare între etenă și propilenă. Copolimerul obținut este folosit ca materie primă pentru producerea cauciucurilor vulcanizate.

C. Poliizobutilena

Capacitatea de polimerizare a izobutenei este cunoscută de mult timp, dar se fabricau numai polimeri inferiori cum ar fi, dimeri, folosiți la prepararea benzinelor cu cifră octanică mare.

La primele încercări de preparare a polimerilor înalți, la temperaturi în jurul a 0°C s-au obținut produse cu greutăți moleculare între 5.000—25.000, care se prezintă ca o masă fluidă foarte vîscoasă, a cărui utilizare principală este aceia de adaus la uleiurile minerale, pentru îmbunătățirea indicelui de vîscozitate.

Lucrîndu-se la temperaturi de cca. minus — 100°C se pot obține polimeri cu greutăți moleculare pînă la cca. 400.000.

Materia primă

La fel ca la polietenă, fiind necesar un material pur, la fabricarea izobutenei se folosește de preferință alcoolul izobutilic terțiar sau izobutilic normal care se deshidratează.

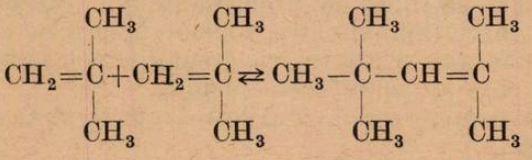
Dezhidratarea se face cu acid sulfuric concentrat 64% la temperatura de 360°C și în prezența catalizatorului oxid de aluminiu.

Polimerizarea izobutilenei

Polimerizarea are loc în prezența hidrocarburii gazoase lichefiate, care prin evaporare absoarbe căldură de reacție.

Drept catalizator se folosește clorura de aluminiu sau fluorura de bor. Reacția producîndu-se după mecanismul ionic.

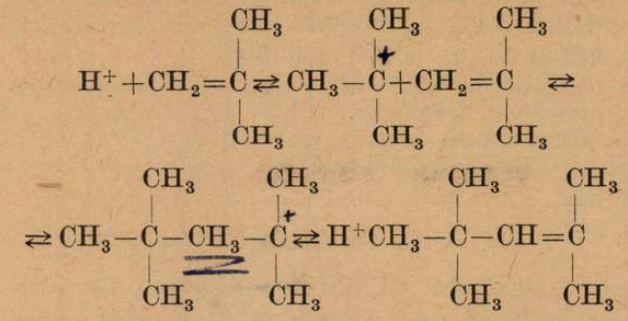
În cazul izobutenei folosită pentru obținerea unui dimer „diizobutena" care are un amestec de doi izomeri deosebiți prin locul dublei legături, schema procesului de polimerizare este următoarea :



Reacția de polimerizare a acestui tip este catalizată de acizii tari. Acțiunea acidului tare constă, cu foarte mare probabilitate în cedarea unui proton care se leagă la electroni (PI) π ai dublei legături, deplasați către unul din atomi de carbon ai acestuia.

Se formează astfel un ion organic pozitiv sau carbocation al monomerului. Acest ion intermediar, cu un orbital vacant la carbon, poate adiționa o nouă moleculă de alchenă, în care are loc o deplasare electronică asemănătoare celei dintîi și se formează astfel carbocationul dimerului. Acesta se stabilizează eliminînd un proton de la una din grupele CH_3

sau CH_2 vecine cu atomul pozitiv (căci aceşti protoni sînt respinşi de sarcina pozitivă) dînd naştere unei duble legături, (F. C. WHITMORE 1932)



Protonul eliberat din carbocationul dimerului este transferat la anionul acidului iniţial regenerînd astfel catalizatorul.

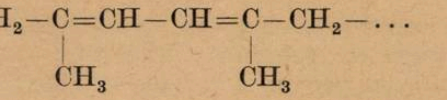
Pentru a obţine macromolecule cu masă pînă la 400.000 polimerizarea se face într-un vas de reacţie obişnuit, cu manta de răcire, însă eliminarea vaporilor de dizolvant se face greu.

Din această cauză se foloseşte sistemul de polimerizare pe bandă.

Pentru polimerizare se întrebuinţează un amestec lichefiat şi răcit la cca. — 100°C, compus din două părţi etilenă şi o parte izobutilenă.

În funcţie de catalizatori şi regulatori se obţin cinci tipuri de produşi cu greutăţi moleculare : 50.000, 100.000, 150.000, 200.000, 250.000.

Sschema generală a macromoleculei de poliizobutilenă este următoarea :



Proprietăţi

Poliizobutilena se prezintă sub forma unei mase cauciucoase albă translucidă. Produsele cu greutate moleculară, mai mică de 100.000 curg chiar sub greutatea proprie.

Polimeri de izobutilenă, la fel cu ceilalţi polimeri hidrocarburi se caracterizează în special prin proprietăţi electrice foarte bune. Astfel constanţa dielectrică variază între 2,2—2,3, iar rezistenţa de volum este de 10^{+5} ohmi/cm^3.

În ceea ce priveşte rezistenţa chimică şi la apă, poliizobutilena se aseamănă perfect cu alţi polimeri hidrocarburi. Spre deosebire de aceştia, poliizobutilena se dizolvă foarte uşor în hidrocarburi parafinice, în benzină, precum şi în hidrocarburi aromatice şi în dozolvanţii clorurăţi. Ea este complet insolubilă în alcoolii inferiori, în glicoli şi glicerină, acetonă şi în esterii acidului acetic cu alcooli inferiori.

Utilizări

Poliizobutilena are proprietatea de a putea fi amestecată cu cantităţi mari de materiale de umplutură, pînă la 1000% fără să-şi piardă elasticitatea.

Principala sa întrebuinţare este aceia ca izolator electric fiind un excelent înlocuitor pentru uleiul din metalele de instalaţie ale cablurilor.

Datorită rezistenţei sale mari la acţiunea agenţilor chimici este folosită în industria chimică la căptuşirea conductelor sau a vaselor de reacţie

în care scop se folosește un amestec de poliizobutilenă cu cantități mari de material de umplutură (talc, negru de fum) care pot ajunge pînă la 400%.

O utilizare pe scara largă a poliizobutilenei este aceia de acoperire a țesăturilor în scopul de a le face impermeabile, (țesături din care se confecționează foi de cort și capote la automobile.)

Polimerii cu greutăți moleculare mai mici se folosesc ca adezivi pentru piele și materiale celulozice, sub formă de soluții. De asemenea, la fel ca și polietilena, acești polimeri inferiori se adaugă în cantitate mică la parafină pentru a-i îmbunătăți adeziunea (spre exemplu la fabricarea hîrtiei parafinate).

D. Polistirenul

Polimerizarea stirenului $CH_2=CH-C_6H_5$ a fost efectuată prima dată în 1839, polistirenul fiind primul polimer etenic obținut sintetic. Din cauza dificultății de a se obține stirenul monomer, producția industrială a început abia în perioada 1920—1930. Produsul rezultat a fost folosit în copolimerizare cu butadiena la obținerea cauciucului sintetic care a depășit producția de 1.000.000 tone pe an în timpul ultimului război mondial. Paralel s-a dezvoltat și industria maselor plastice care reprezintă 10% din producția mondială de mase plastice.

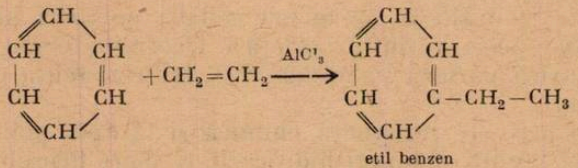
Fabricarea stirenului monomer

Pentru fabricarea stirenului monomer s-au experimetat numeroase metode :

a) În prima perioadă, el era obținut prin distilarea uscată a acidului cianic.

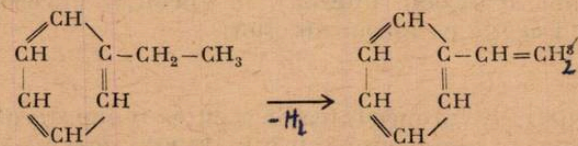
b) deoarece reacția directă dintre acetilenă și benzen nu a fost pusă la punct, singurele procedee industriale sînt acelea care pornesc de la etilenă și benzen pentru a obține, etil benzenul, care ulterior este dehidrogenat la stiren.

După metoda Friedel Crafts stirenul se obține prin condensarea benzenului cu etena în prezența catalizatorului $AlCl_3$ — anhidru, procesul chimic fiind următorul :



etil benzen

Etil benzenul este supus procesului de dehidrogenare catalitică rezultînd stirenul, asfel :



Produsul obținut este incolor cu punct de fierbere 145°C.

Etil-benzenul pur a fost dehidrogenat prin trecerea în faza de vapori peste catalizatori complecși pe bază de oxid de aluminiu, de fier, magneziu etc. La temperaturi de cca. 600°C, catalizatorii produc dehidrogenare. Pentru a evita pierderile prin descompunere, în reactor se introduce

un amestec de 5 volume aburi şi un volum etil benzen. Transformarea, la o singură trecere, este de cca. 40% iar randamentul final de cca. 90%, acelaş ca la fabricarea etil benzenului.

Dezavantajul procesului constă în dificultatea separării amestecului de etil benzen şi stiren, deoarece temperaturile lor de fierbere diferă numai cu 6°C.

Polimerizarea stirenului Polimerii stirenului se fabrică prin toate acele trei metode industriale cunoscute : polimerizare în masă, în soluţie şi în emulsie.

Cantitatea cea mai mare se fabrică prin polimerizarea în masă, în procese continui, fără agent de iniţiere, care ar reduce proprietăţile electrice ale monomerului. Pentru polimerii cu greutate moleculară foarte mare se foloseşte polimerizarea în emulsie.

Polimerizarea în soluţie se utilizează pe scară redusă iar polimerii astfel obţinuţi, sînt folosiţi sub formă de soluţie în industria lacurilor.

Schema generală a procesului de polimerizare şi a macromoleculei rezultate este următoarea :

$$CH_2=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}+CH_2=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}+CH_2=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}\longrightarrow$$

$$\longrightarrow -CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\ldots\ldots$$

Ca atare şi macromolecula de polistiren este saturată.

Pentru piese foarte lungi sau de forme complicate, polistirenul de tip I se amestecă cu polistirenul de tip II avînd greutate moleculară 60.000. Acest polimer II se obţine introducînd monomerul direct în turnul de polimerizare în loc de a se introduce în turn material prepolimerizat.

Pentru piese cu scopuri speciale, care trebuie să prezinte proprietăţi mecanice şi termice mai bune, se prepară polimeri de tip III cu greutate moleculară 250.0000.

Polimerii rezultaţi în urma proceselor de polimerizare în emulsie au greutate moleculară de 60.000, dar în mod excepţional dacă este necesar, se poate ajunge la 90.000. Polimerul astfel obţinut are o rezistenţă mecanică bună, dar punctul de înmuiere este numai de 75°C. Pentru a se obţine temperaturi de înmuieri mai ridicate se utilizează principiul de copolimerizare. Copolimerul se obţine cu 75% stiren şi 25% nitril acrilic. Produsul rezultat se caracterizează prin rezistenţa la dizolvanţi şi la abraziune cum şi printr-o contracţie mică în timpul operaţiei de presare. Aceste calităţi permit utilizarea copolimerului pentru litere de tipar, în locul aliajelor pe bază de plumb, înlăturîndu-se deci toxicitatea la care erau supuşi zeţarii din tipografii.

Macromolecula copolimerului se prezintă schematic astfel :

$$-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\ldots\ldots$$

Pentru a se obţine materiale care rezistă la apă, la fierbere şi cu proprietăţi mecanice bune, se fabrică un copolimer tip EC ce conţine 50% stiren, 25% nitril acrilic, şi 25% vinil — carbazol. Acest copolimer se fabrică prin procedeul polimerizării în emulsie.

Polimerizarea în soluție, este folosită pentru prepararea lacurilor electroizolante. Se poate lucra direct în turnul de polimerizare unde se introduce un amestec de stiren monomer și 5% toluen.

Filmele obținute din aceste lacuri au proprietăți electrice bune, dar sînt dure și casante. Pentru a se obține filme flexibile se folosesc copolimeri ce conțin 70% stiren și 30% acrilat de izobutil. Amestecul de monomer se dizolvă într-o cantitate egală de etil benzen și se polimerizează prin încălzire la temperatura de fierbere (136°C), după care etil benzenul se îndepărtează prin distilare.

Proprietăți Principala utilizare a polistirenului este aceia de electroizolant, fiind cel mai bun material pînă la apariția polietilenei. Totuși, polistirenul prezintă avantaje față de polietilenă, atît pentru piesele rigide, cu stabilitate dimensională, cît și pentru cablurile flexibile.

Proprietățile mecanice ale polistirenului sînt comparabile cu ale polimetacrilatului de metil.

Rezistența polistirenului la agenți chimici este asemănătoare cu a polietilenei — fiind atacat numai de acizii oxidanți concentrați.

În ceea ce privește solubilitatea, este solubil la temperatura camerei în foarte mulți dizolvanți industriali, cum ar fi : benzenul, toluenul, xilenii, acetații de etil, de butil și se amil, precum și în produși cloruraţi.

Rezistă, fără a se dizolva, la majoritatea grăsimilor și a uleiurilor animale și vegetale, cum și la acetonă.

În ceea ce privește proprietățile optice, prin polistiren trece 92% din lumina vizibilă, ca prin sticla cristal de calitate bună. Astfel este folosit la fabricarea de lentile combinate din polistiren și polimetacrilat de metil, care au aceiași caracteristice cu lentilele combinate din sticla neorganică, (Crown și Flint) Polistirenul expus la radiații ultraviolete se îngălbenește ușor.

Utilizări În linii mari polistirenul se folosește pentru mai multe tipuri de produse astfel :

— pentru articole tehnice și bunuri de larg consum dure, incolore sau colorate divers.

— cel rezistent la șoc se folosește la fabricarea pieselor pentru mașini, frigidere, aparate radio, aspiratoare.

— polistirenul expandat se utilizează ca izolator antifonic, antișoc, antitermic.

— este întîlnit polistirenul și ca material electroizolant, atît sub formă de metan sau sub formă de lac.

— iar copolimerul cu nitril acrilic este folosit la obținerea literelor de tipar.

Aproape 96% din cantitatea de polistiren fabricat se folosește fără adaosuri de substanțe străine.

Combinatul chimic Gh. Gheorghiu-Dej fabrica mari cantități de polistiren, materia primă fiind benzenul și etena care duc la obținerea etil benzenului, care apoi prin dehidrogenare este transformat în siren.

Uneori se prepară mase de polistiren cu umplutură de silice fiind pulverizată, care îi conferă o rezistență termică mai bună.

Benzile subțiri, folosite ca izolator pentru cabluri poartă denumirea de „Stiroflex". Aceste benzi se obțin prin extrudere de tunuri, sau prin introducere de ser comprimat prin mandrina care formează miezul tubului, ceea ce provoacă o umflare a lui.

Polistirenul, avînd proprietăţi optice bune se foloseşte la fabricarea lentilelor incolore, de blocuri care pot include în timpul polimerizării diversei insecte, sau piese anatomice care sînt conservate astfel, mult mai bine decît în spirt.

Utilizările polistirenului în industria chimică sînt limitate. Bacurile de acumulare însă, rezervoarele de acizi diluaţi şi chiar conducte fabricate din polistiren se comportă foarte bine.

Întîlnim frumos executate şi frumos colorate jucării pentru copii din polistiren presat, de asemenea o trompetă învelită în foi de stiren pare din aur, iar acordeonul obţinut din stiren mulat cu foale din vinil este foarte aspectos şi mult solicitat.

II. Polimeri etenici halogenaţi

Prin polimeri etenici halogenaţi se înţeleg polimeri obţinuţi din produse rezultate prin substituirea cu halogen a atomilor de hidrogen din molecula de etilenă. Importanţa industrială a polimerilor obţinuţi din derivaţi ce conţin clor sau fluor devine din ce în ce mai mare.

Derivaţii cu brom şi cu iod au fost preparaţi numai pentru studii teoretice.

În baza considerentelor sterice, dintre derivaţii cloruraţi se folosesc pînă în prezent numai cei monosubstituiţi şi cei disubstituiţi asimetric, respectiv clorura de vinil şi clorura de viniliden.

Cercetările asupra copolimerilor au arătat că aceştia pot forma copolimeri cu proprietăţi interesante. Prin introducerea atomilor de halogeni, cu sarcina negativă catena devine polară şi prin aceasta proprietăţile mecanice, termice şi rezistenţa la dizolvanţi sînt apreiciabil îmbunătăţite faţă de polimeri hidrocarburi. Totodată, proprietăţile electrice ale polimerilor sînt inferioare celor ale polimerilor hidrocarburi.

A. Clorura de polivinil

Posibilităţile clorurei de polivinil de a polimeriza au fost observate încă pe la jumătatea secolului trecut, dar fără a se găsi vre-o aplicaţie pentru polimer. În perioada 1912—1914, cercetătorul rus I. I. Ostromislenschi a lucrat la problema cauciucurilor sintetice cu clor iar mai tîrziu reluîndu-se aceste cercetări s-au obţinut mase plastice. Astăzi polimerii de clorură de vinil şi în special copolimerii cu acetatul de vinil sînt fabricaţi în cantităţi care depăşesc cu mult, cantitatea tuturor celorlalţi derivaţi vinilici, iar în anumite ţări depăşesc producţia răşinilor fenolice.

Clorura de polivinil are utilizări largi fiind folosită atît ca polimeri rigizi cît şi ca elastomeri (în funcţie de adausul de plastifianţi).

Fabricarea clorurii de vinil Pentru prepararea clorurei de vinil se poate porni atît de la etenă cît şi de la acetilenă. Deoarece ţara noastră dispune atît de etilenă, rezultată din gazele de cracare cît şi de la acetilena obişnuită în general prin descompunerea termo electrică a gazului metan sau chiar din piatra de var transformată în carbură de calciu. (metode întîlnite la Turda, Tîrnăveni, Borzeşti.)

Uzinele chimice Borzeşti lucrează în momentul de faţă la o instalaţie care va folosi carbura de calciu, ca materie primă pentru obţinerea acetilenei.

Astfel putem afirma că rezervele de materie primă pentru obţinerea acetilenei în ţara noastră sînt de nemăsurat.

Fabricarea clorurei de vinil din acetilenă, a început prin a fi aplicată în cea mai mare parte în Germania care nu dispune de etilenă. La noi, avînd posibilitatea de a se obţine acetilenă eftină, procedeul reprezintă o adevărată importanţă, mai ales pentru pruritatea acetienei ce se obţine.

Acetilena şi acidul clorhidric gazos, se introduc într-un vas amestecător. Toate conductele şi vasele sînt căptuşite cu ebonită pentru a nu fi corodate de acidul clorhidric. Adiţia acidului clorhidric se produce într-un reactor în prezenta catalizatorului clorură mercurică, astfel :

$$HC\equiv CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2} CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} + 60 \text{ cal/mol.}$$

Pentru a îndepărta temperatura, reactorul este construit sub forma unui schimbător de căldură în care catalizatorul se află în tuburi, iar printre tuburi circulă un curent de ulei sau apă sub presiune temperatura de 70°C).

Polimerizarea clorurei de vinil Polimeri de clorură de vinil au dezavantajul că temperatura de curgere este mai înaltă decît temperatura la care începe descompunerea prin încălzire. Din această cauză polimerii simpli se utilizează numai în anumite scopuri (speciale la construirea de echipament chimic) unde este necesară o rezistenţă mare la temperatură şi la acţiunea dizolvanţilor.

Clorura de vinil se copolimerizează cu foarte mulţi alţi monomeri etenici.

a) copolimerizare cu acetatul de vinil

$$CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} + CH_2=\underset{\displaystyle C-CO-CH_3}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow -CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OCO-CH_3}{\underset{|}{CH}}-\ldots$$

Copolimerizarea se produce cu o proporţie de 85% clorură de vinil şi 15% acetat de vinil. Copolimerul rezultat prin filare dă firele tip „vinion" foarte asemănătoare cu cele de clorin.

b) Copolimerizarea cu clorura de viniliden.

$$CH_2=CH + CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} + CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}}} \longrightarrow -CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}}}\ldots\ldots$$

Din macromolecula rezultată se obţine fire de tip „geon" cu rezistenţă mare la rupere şi la agenţii chimici. Aceste fire sînt puţin higroscopice, rezistente la uzură şi foarte termostabile. Ele se întrebuinţează la fabricarea ţesăturilor decorative a frînghiilor, a otgoanelor marinăreşti etc.

Metodele de polimerizare sînt aceleaşi, atît pentru polimerul simplu cît şi pentru copolimeri.

Primele încercări de polimerizare a clorurei de vinil s-au făcut în masă şi apoi în soluţie. Astăzi s-a stabilit că este foarte greu să se obţină produse valoroase prin aceste procedee şi de aceia, se foloseşte aproape exclusiv procedeul de polimerizare în emulsie şi suspensie, ambele fiind aplicate la Combinatul chimic din Borzeşti.

Din cauza temperaturii joase la fierbere a clorurei de vinil procesul de polimerizare se conduce la o presiune variind între 6—12 at. Reactorului i se dă o formă mult mai alungită. Drept inițiator se folosește persulfatul de potasiu sau apă oxigenată.

Pentru a evita acțiunea oxigenului atmosferic, înainte de introducerea reactanților se îndepărtează din reactor aerul cu ajutorul unui curent de azot.

Așa se explică faptul că alături de instalația pentru polimerizare se găsește și aceia pentru obținerea acetilenei precum și instalația de fabricare a acidului clorhidric.

Astfel Combinatul chimic din Borzești și cel din Turda obțin azotul, necesar acestei operații, atît prin arderea gazului metan în spații închise unde se consumă oxigenul cît și prin procedeul de lichefiare și distilare fracționată a aerului lichefiat, metodă în urma căreia se obține un azot mai pur.

Încălzirea reactorului se face încet astfel că în patru ore să se ajungă la temperatura de 50°C.

După 24 ore, cca. 90% din material a reacționat.

Reactoarele se căptușesc de preferință cu sticla sau sînt emailate în interior, deoarece în vasele metalice, chiar de nichel, în neregularitățile suprafeței se formează polimeri care apoi cresc arborescent în interiorul vasului.

Schema generală a procesului de polimerizare este următoarea :

$$CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}+CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\ \ldots\longrightarrow CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\ \ldots\ldots$$

Macromoleculele procesului în suspensie au o greutate moleculară între 3.000—70.000 iar macromoleculele procesului de polimerizare în emulsie au o greutate moleculară care poate atinge 100.000.

Macromolecula policlorurei de vinil este saturată ca a tuturor produșilor vinilici iar particulele sînt dense de tip sferic.

Proprietățile polimerilor și copolimerilor de clorura de vinil.

Clorura de polivilin are temperatura de înmuiere 81°C, și temperatura de curgere variază, în funcție de greutatea moleculară, între 160—180°C. Dificultatea prelucrării polimerului simplu constă în aceia că la temperaturi mai înalte de 160°C materialul începe să se descompună relativ repede, cu degajare de acid clorhidric.

Clorura de polivilin se poate obține, ca soluție la temperatura camerei numai în ciclohexanonă. Derivații clorurați care o dizolvă la temperatura înaltă dau soluții care prin răcire la temperatura camerei se transformă în geluri. Rezista la dizolvanți și la agenții chimici, fapt care-i mărește inportanța la piesele de aparatură chimică fabricate din clorura. de polivilin, la această utilizare copolimerii dau rezultate puțin mai slabe.

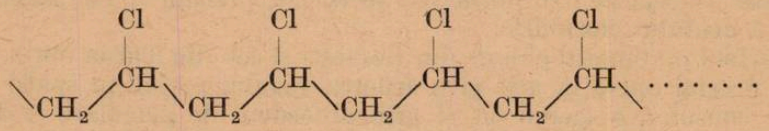
Marea rezistență la rupere, îndoire, forfecare, marea lor duritate și proprietatea de a forma fibre sînt proprietăți foarte importante din punct de vedere practic.

Aceste proprietăți mecanice remarcabile pe care se sprijină aplicațiile practice ale polimerilor înalți deci și a clorurii de polivinil, sînt determinate de structura lor macromoleculară. La întinderi mecanic

macromoleculele se orientează cu dimensiunea lor cea mai lungă paralel cu axa fibrei.

Între macromoleculele paralele şi aceste fibre se stabilesc legături slabe, dar numeroase, prin forţe Vander Waals, cea ce măreşte mult rezistenţa mecanică a fibrei.

Macromolecula de clorură de polivinil se comportă, în stare întinsă, în faţa razelor x, ca nişte cristale dînd spectre de un tip special (spectru de fibre) astfel.



Copolimerul 95% clorura de vinil şi 5% acetat de vinil se utilizează în general, în locul polimerului simplu neplastifiat, faţă de care rezistenţa la agenţii chimici este puţin mai redusă.

În general rezistenţa atît la acizi cît şi la baze, dacă este îmbibat de hidrocarburi clorurate, de hidrocarburi aromatice, de cetone şi de exteri, neavînd plastifiant care să fie extras, se poate utiliza pentru vase destinate produselor alimentare.

Copolimerul 88% clorura de vinil şi 12% acetat de vinil se utilizează sub forma plastifiată, deoarece este suficient de solubil pentru a putea permite utilizarea unei game largi de plastifianţi.

Copolimerul 80% clorura de vinil şi 20% acetat de vinil, se foloseşte de asemenea pe scară întinsă deoarece în soluţie poate trece în fibre care pot forma soluţii chiar în acetonă.

Copolimerul cu 60% clorură de vinil şi 40% acetat de vinil se foloseşte adeziv pentru piele şi cauciuc.

Utilizări ale polimerilor şi ale copolimerilor de clorură de polivinil.

Din punct de vedere al utilizării, aceste produse se împart în două categorii :

a) polimeri simpli şi copolimeri cu 5—10% alt monomer numiţi polimeri tari.

b) copolimeri cu cantităţi mai mari de 10% alt monomer numiţi molimeri moi.

— *Polimeri tari* Ei se utilizează în măsură redusă pentru scopuri speciale, mai ales pentru conducte şi pentru armături în industria chimică. De asemeneaîn industria electrotehnică pentru bacuri de acumulatori, pentru plăci separatoare la acumulatori şi ca recipiente pentru diferite tipuri depile uscate.

Copolimerii tari sub forma plastifiată sînt utilizaţi în mod special pentru mantale izolante, la diferiţi conductori electrici. Pentru acest scop se consumă 1/3 din producţia totală de copolimeri vinilici.

Cantitatea cea mai mare de articole de larg consum se fabrica din copolimeri tari şi este aceia a diferitelor piei şi tălpi sintetice.

Folosindu-se sub forma de soluţii care se întăresc chiar în timpul stropirii cu pistonul de aer comprimat, se obţin la faţa locului pelicule care asigură o învelitoare perfect etanşă pentru piese mari cum ar fi avion. Acest sistem de învelitori numite „cocon" prin comparaţie cu gogoaşa

viermelui de mătase, permite stocarea mașinilor și a avioanelor în aer liber timp îndelungat.

Filmele foarte subțiri cu grosime de 1/200 mm obținute de obicei prin calandrare, se folosesc ca ambalaje impermeabile pentru produse alimentare proaspete cum și pentru numeroase articole industriale.

Pielea sintetică mai groasă, obținută prin turnare de plastizoli sau prin calandrare, se folosește pentru fețe de încălțăminte, geamantane, serviete, huse, pentru scaune și mobilă unde au o rezistență de uzură de 5—8 mai bună decît pielea animală naturală.

Dacă la acești polimeri plastifiați li se adaugă 20—30% material de umplutură cum ar fi caolinul, se obțin mase prin a căror presare se formează discurile de patefon, receptoare de telefon și alte piese, superioare atît prin proprietățile acustice și duritatea lor, cît și prin faptul că nu sînt casante.

Astăzi întîlnim în construcțiile industriale masele plastice înlocuind metalul și anume : la confecționarea benzilor pentru protecția cablurilor sau a conductelor, la întrerupătoarele de înaltă tensiune, la cutiile de distribuție în instalațiile electrice precum și la jgheaburi și burlane pentru colectatul apei de pe acoperișuri.

Multe industrii au întreg sistemul de răcire din policlorura de vinil dur și chiar la instalația de apă și canal.

Interesant este faptul că și chirurgia osoasă folosește P.C.V. „viniplastul" cu care se poate înlocui în condiții perfecte oasele fracturate din articulația umărului, a capului, a antebrațului, etc.

Variate tipuri de țevi, fitinguri și obiecte tehnice sanitare sînt confecționate din P.C.V. dur.

— *Copolimeri moi*

Aceștia se folosesc :

În primul rînd pentru producerea de fibre destul de suficient flexibile fără adaus de plastifianți. La temperatura camerei aceste fibre rezistă la acizi minerali, la alcalii, alcoli și la uleiurile minerale. Din această cauză sînt utilizate pentru pînze de filtru, plase de pescuit, căptușeli de pantofi, costume de baie.

Copolimerii cu cca 82% clorură de vinil sînt utilizați la fabricarea de lacuri folosite în special pentru acoperirea suprafețelor metalice.

Industria patriei noastre fabrică clorura de polivilin la Uzinele chimice Borzești, Turda, Tîrnăveni și alimentează cu materie primă fabricile de obiecte și utilaje plastice din Iași, București, precum și intreprinderea „Dermatina" Timișoara întreprindere care prelucrează foile de policlorură de vinil pentru obținerea tuturor tipurilor de încălțăminte, serviete, geamantane, și alte.

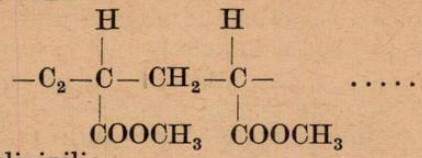
Mari cantități de P.C.V. românească sînt expediate în Olanda firmei „Warin".

De curînd sa elaborat și o rețetă pentru obținerea unei P.C.V. poroase (deybled) cu o producție de 60 tone pe zi și care deține calități superioare. Pentru stabilitatea polimerului folosindu-se stearatul de calciu coloidal.

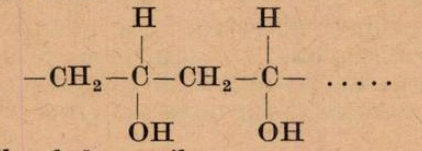
III. Polimeri etenici cu grupe funcţionale

Cei mai importanţi polimeri etenici cu grupă funcţională-sînt :

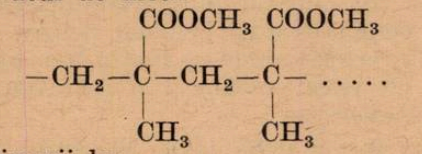
a) acetatul de vinil



b) alcoolul polivinilic



c) polimetacrilatul de metil

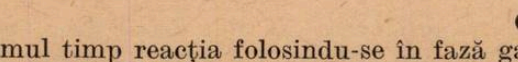


d) apoi copolimerii lor.

A. Acetatul de polivinil

Procedeele de fabricare în fază lichidă pornind de la brevetele din 1912 ale lui Klatte lucrează prin barbotarea acetilenei în acid acetic glacial care conţine catalizator pe bază de săruri de mercur. Reacţia este dificil de condus din cauză că, în prezenţa unui exces de acid acetic, acetatul de vinil reacţionează, la diacetat de etiliden.

Pentru a pune în evidenţă formarea monomerului acetatului de vinil se produce adiţia acidului acetic la acetilenă astfel :



În ultimul timp reacţia folosindu-se în fază gazoasă prezintă avantajul de a putea fi realizată cu funcţionare continuă cu o productivitate mare şi cu un randament aproape cantitativ.

În instalaţie nu trebuie să existe apă pentru a evita formarea alcoolului vinilic care ar trece imediat în tautomerul lui acetaldehida. Din această cauză prima secţiune a oricărei instalaţii o constituie secţia de purificare şi de uscare a acetilenei. După efectuarea reacţiei care se conduce de obicei în ciclu închis, există o a treia secţiune a instalaţiei aceia de separare şi purificare a acetatului de vinil monomer.

Randamentele calculate atît în raport cu acetilena cît şi cu acidul acetic depăşesc 95%.

În ţara noastră acetatul de vinil a fost obţinut iniţial la staţia pilot a industriei chimice Rîşnov (Braşov), de unde apoi s-a trecut la o producţie industrială.

În incinta complexului chimic se obţine acetilena atît din gazul metan prin descompunere termoelectrică cît şi din carbura de calciu. Tot în incinta combinatului chimic se sitetizează şi acidul acetic prin oxidarea acetaldehidei.

Acetatul de vinil rezultat aici în cantităţi mari este dat industriilor de prelucrare sub denumirea de „Aracet", care are aspectul unui latex,

— aceasta fiind forma rezultată în emulsie, cunoscut fiind și produsul solid rezultat al procesului de polimerizare în suspensie.

Polimerizarea acetatului de vinil Acetatul de vinil se poate polimeriza în masă, în soluție sau emulsie, în funcție de utilizarea căruia este destinat polimerul.

Polimerizarea în emulsie se folosește cînd se urmărește obținerea unor latexuri artificiale, iar aceia în suspensie pentru polimerii care servesc ca materii prime la producerea derivaților chimici, deoarece conțin cantități mai mici de emulgatori și de substanțe străine — polimeri au greutăți moleculare între 60.000—300.000.

Polimerizarea în soluție se folosește pentru prepararea polimerilor cu greutate moleculară între 20.000—60.000 și sînt folosiți în industria lacurilor.

Schema generală de polimerizare este asemănătoare tuturor compușilor, vinilici macromolecula prezentînd astfel:

$$-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}}- \ldots\ldots$$

Ca atare și această macromoleculă are caracter saturat ca la toți produșii macromoleculari etenici și vinilici.

Particulele obținute cu aspect de latex, prin reacție sînt lăptoase și devin transparente după ce conținutul de umiditate scade sub 1%.

Proprietăți și întrebuințări Din cauza temperaturii de înmuiere scăzută acetatul de polivinil, se poate forma prin presare numai prin întrebuințare de amestecuri, conținînd cantități mari de material de umplutură.

Fiind solubil în foarte mulți solvenți (alcool, hidrocarburi aromatice etc.) și în plus rezistent la decolorare prin încălzire, are asigurată o utilizare largă în industria lacurilor și a vopselelor. În acest scop este importanța compatibilitatea lui cu anumite tipuri de nitroceluloză.

Acetatul de polivinil posedă o putere de adeziune remarcabilă la metale, fapt care îl face solicitat la lăcuitul cutiilor de conserve în interior și a altor ambalaje alimentare.

O utilizare largă a acetatului de polivinil este dată de partea de adezivitate nu numai pe suprafețe poroase cum ar fi: piele, hîrtie, lemn etc., dar și pe metale sau sticlă.

Formele sub care se folosește adezivul sînt foarte variate de la particule de polimer solid care se presează între suprafețele de lipit încălzite, pînă la soluții și emulsii.

În ultimul timp sa dezvoltat foarte mult utilizarea emulsiilor de acetat de polivinil, în special pentru acoperirea pereților, în locul lacurilor pe bază de ulei.

Prin folosirea fibrelor rezultate din deșeuri de piele cu acetat de polivinil se obțin tălpi artificiale cu proprietăți mecanice egale cu cel ale tălpilor naturale.

Acetatul de vinil intra în reacție de copolimerizare cu nitriul acrilic, schema procesului chimic fiind următoarea:

$$CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}+CH_2=\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}}+CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\ldots\ldots\longrightarrow$$

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\ldots\ldots$$

Produsul rezultat înlocuie cu succes sticla organică incasabilă şi este folosit în industria automobilistică, şi aviaţie. Şi acest copolimer lasă să treacă razele ultraviolete folosindu-se în aceleaşi scopuri cu ale plexiglasului, la instalaţiile medicale de fizioterapie (raze ultraviolete) precum şi la ferestrele geamurilor sanatoriilor şi a creşelor de copii.

B. Alcolul polivinilic

Alcoolul polivinilic monomer $CH_2 = \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}$

eprezintă o varietate chimică, datorită instabilităţii chimice mari. El în realitate este un „enol" deoarece dubla legătură se găseşte legată printr-un atom de carbon cu gruparea hidroxilică, în timp ce alcolii au gruparea hidroxilică legată de carbon saturat şi niciodată de carbon nesaturat. Ca atare el este nestabil şi trece imediat în urma unui proces de tautomerie (uzomerie dinamică) în acetaldehidă, iar polimeri lui nu pot fi obţinuţi direct ci cu totul indirect şi anume prin hidroliza esterilor polivinilici.

Fabricarea alcoolului polivinilic.

Alcoolul polivinilic deci se obţine prin reacţia de hidroliză a acetatului de polivinil şi se poate reprezenta astfel :

$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}}- \right]_n + n\,H_2O \longrightarrow n\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} \right] + n\,CH_3COOH$$

Hidroliza se realizează industrial atît în prezenţă de acizi s-au baze cît şi catalitic.

Prin reacţie catalitică, în prezenţa de cantităţi mai mici de 0,5% hidroxid sau alcoolat de sodiu se obţin produşi lipicoşi cu impurităţi anorganice sau care necesita condiţii de lucru de exlus prezenţa apei.

Produsul rezultat este o pulbere foarte fină, albă.

Proprietăţi şi utilizări

Prin turnare se obţin filme transparent şi incolore cu o rezistenţă mecanică mult mai mare decît a acetatului de polivinil de la care sa pornit datorită funcţiilor de hidrogen de la grupa hidroxilică.

Tot datorită acestui factor, prin alungire şi prin orientare alcoolul polivinilic capătă uşor structura de fibră şi în această structură materialul este foarte greu solubil în apă.

Alcoolul polivinilic, asemenea celulozei, nu are temperatura de înmuiere sau scurgere, deci este unul dintre polimeri organici cu cea mai mare rezistenţă la temperatură.

Dacă se adaugă, teoretic, alcoolul polivinilic poate rezulta din unirea moleculelor de acetaldehidă, substanţă intermediară în sinteza diverselor substanţe din organismul uman, rezultă şi ultima proprietate caracteristică, a alcoolului polivinilic, aceia de a fi tolerat şi chiar asimilat de organismul animal.

Principala utilizare a alcoolului polivinilic este aceia de coloid de protecţie, în industria polimerilor vinilici, dar care se extinde din ce în ce mai mult şi la prepararea gelurilor alimentare.

Afară de utilizarea ca emulgator, soluţiile de alcool polivinilic se folosesc ca apreturi în industria textilă, în special pentru firele de nylon, şi ca adezivi de tipul celor obţinuţi din amidon solubil.

Alcoolul polivinilic se utilizează şi în stare solidă, cînd este caracterizat prin proprietăţi mecanice bune şi prin rezistenţa la solvenţi organici; ca materiale cu proprietăţi mecanice ridicate, trebuie menţionate fibrele şi curelele de transmisie. Fibrele au proprietăţi mecanice remarcabile. Curelele de transmisie, obţinute sub formă de bandă continuă au proprietăţi asemănătoare celor mai bune curele de piele. Importanţă industrială au şi tuburile din acest material utilizate pentru produsele petroliere fiind complet inerte la acţiunea dizolvantă a acestora.

Firele de alcool polivinilic se pot folosi în chirurgie la operaţii în locul celor de catgut, unde ele se rezorb treptat în ţesături.

C. Acidul polimetacrilic

E cunoscut din cele mai vechi timpuri sub denumirea de sticlă plexi, sticla organică incasabilă, sau polimetacrilat de metil.

Esterii acidului metacrilic formează polimeri asemănători cu cei ai esterilor acidului acrilic, dar compartiv sînt mult mai duri şi cu temperaturi de înmuiere mult mai înalte.

Fabricarea monomerului

Se cunosc numeroase căi pentru obţinerea metacrilatului de metil. Cel mai cunoscut este acela pornind de la acetonă şi acid cianhidric. Procesul chimic fiind următorul :

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3+HCN\longrightarrow CH_3-\overset{\overset{N-C-OH}{\|}}{C}-CH_3$$

cînd rezulta aceton cianhidrina, apoi reacţionează cu acidul sulfuric şi prin deshidratare formează un nitril astfel :

$$CH_3-\overset{\overset{N-C-OH}{\|}}{C}-CH_3+H_2SO_4\longrightarrow CH_3-\overset{\overset{CN}{|}}{C}=CH_2+H_2O$$

Nitrilul în continuare reacţionează în a doua fază cu apa cînd trece într-o amidă şi apoi cu alcoolul metilic cînd se transformă în acid metacrilic conform următoarelor două procese chimice :

$$CH_3-\overset{\overset{CN}{|}}{C}=CH_2+HOH\longrightarrow CH_3-\overset{\overset{COHN_2}{|}}{C}=CH_2$$

$$CH_3-\overset{\overset{CONH_2}{|}}{C}=CH_2+CH_3OH\longrightarrow CH_3-\overset{\overset{COOCH_3}{|}}{C}=CH_2+NH_3$$

$$CH_2=\overset{\overset{COOCH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}$$

Polimerizarea metacrilatului de metil

Monomerul metacrilat de metil se prelucrează prin adăugare de 0,2% peroxid de benzoil şi se încălzeşte la fierbere timp de cîteva minute, într-un reactor emailat înzestrat cu refrigerent de reflux, pînă se ajunge la consistenţa unui sirop. Această prepolimerizare are ca scop să se reducă contracţia de volum care se poate produce în timpul polimerizării şi care ar face ca suprafaţa plăcii să nu fie plană ci ondulată. Materialul prepolimerizat se introduce în celule de polimerizare cu forma şi dimensiunile produsului ce avem de obţinut.

Acest aparat este înzestrat cu dispozitive prin care se reglează distanţa între plăci şi paralelismul lor.

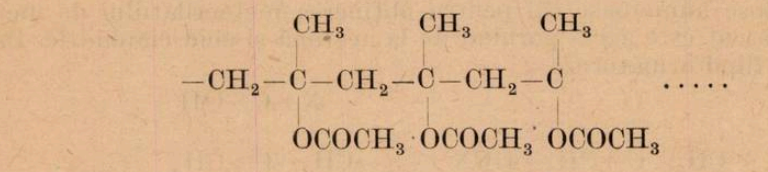
Întreg aparatul se roteşte în jurul a două axe orizontale, astfel încît celula este adusă în poziţia verticală, pentru a fi umplută.

La introducerea monomerului în celulă trebuie să se aibe grijă să nu se producă bule de aer care ar cauza defecte în placa finită.

Pentru o placă de 5 mm celulele se menţin 8 ore la temperatura de 55°C, apoi 8—10 ore la 50°C, şi la urmă 8 ore la 85—125°C.

Sticla plexi astfel obţinută este scoasă din celule prin introducerea acestora într-o baie de apă fierbine, cînd banda de hîrtie ce se află ca o căptuşeală a celulei se înmoaie şi plăcile celulei pot fi îndepărtate de pe foaia de polimer.

Polimerizarea are loc după schema vinilică şi duce la macromolecule filiforme cu greutate moleculară cca. 1.000.000, astfel :



Ca atare şi macromolecula de plexiglas este saturată ca a tuturor produşilor vinilici.

Procedeul industrial de polimerizare, întrebuinţat în acest caz este al polimerizării în bloc. Produsul rezultat are proprietăţi termoplastice şi o mare rezistenţă mecanică. Transmisia luminii este de 90%.

Pentru celelalte scopuri şi utilizări se folosesc polimeri în suspensie cînd se lucrează cu amestec de o parte monomer şi două părţi apă şi se obţin produşi cu greutăţi moleculare între 80.000—140.000. Se obţin granule cu dimensiuni mai mici de 1 mm care, pentru uscare, se aşează în tăvi şi se introduc în etuve încălzite la 80°C.

Granulele astfel obţinute se folosesc pentru proteze dentare.

Proprietăţi şi utilizări Polimetacrilatul de metil întrebuinţat pentru scopuri optice transmite 91—92% din lumina spectrului vizibil. Pentru piese curbe cum ar fi geamuri de avioane şi autoturisme, foile de polimetacrilat de metil se pot forma după încălzire la 125°C, cînd se folosesc forme de lemn sau ipsos acoperite cu un material moale.

Pentru piese complicate se fac lipituri prin dizolvarea lui în clorură de metilen CH_2Cl_2, cloroform CH_3Cl sau acetonă $CH_3—CO—CH_3$.

Polimetacrilatul de metil este folosit de asemenea şi la executarea modelelor pentru diverse dispozitive mecanice, modele transparente pe care le poate studia ca structură cît şi modul de funcţionare al dispozitivelor lor.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

Polimetacrilatul de metil are proprietatea de a fi compatibil cu țesturile vii din corpul uman, ceea ce permite să se facă diferite înlocuiri de oase, distruse prin accidente. În special se fac ochi artificiali unde se pun în valoare și posibilitățile de colorare nelimitată a materialului.

O largă răspîndire au căpătat protezele dentare confecționate din rașini metacrilice.

Ca și polistirenul se poate folosi la conservarea exemplarelor anatomice. Piesa de conservat se suspendă într-o masă de polimer prepolimerizat.

Prin polimerizare, masa de polimer devine solidă și piesa este forată în interiorul blocului de polimer putînd fi examinată pe toate fețele.

IV. Polimeri etenici care conțin azot

În ultimi ani s-au obținut o serie de polimeri ce au la bază polimeri vinilici de care se găsește legat prin intermediul unui atom de carbon, azotul.

Efectul atomului de azot este mult mai important în cazul nitrililor unde atomul de azot marginal poate forma punți de hidrogen care confera polimerului rezistențe mecanice și termice mari.

În cazul derivațiilor din grupa polimerilor etenici care conțin oxigen și azot, efectul atomilor de azot este mult mai redus, tendința de polimerizare și caracterul polimerului fiind determinate mai mult de structura restului moleculei legate de atomul de azot.

A. Carbazolul

Se găsește împreună cu antracenul în gudroanele de la distilarea cărbunelui. Carbazolul rămas ca produs secundar, fără valoare, a început să fie solicitat în momentul cînd s-a produs vinilarea lui.

Carbazolul se dizolvă în dimetilciclohexan și i se adaugă drept catalizator un amestec de hidroxid de potasiu și oxid de zinc. În soluție conținînd catalizatorul în suspensie, încălzit la 100—120°C, se introduce acetilena la o presiune de 10—20 at. Reacția durează 3—4 ore timp în care temperatzra crește la 280°C. Soluția obținută se spală cu o soluție apoasă de hidroxid alcalin și apoi se distila la presiunea atmosferică pentru a îndepărta dizolvantul.

Vinil carbazolul se distila în vid înaintat. Punctul de topire al produsului este 64—66°C. Pentru majoritatea scopurilor produsul se folosește ca atare, dar pentru polimerizare el recristalizează în alcool metilic.

Randamentul total este de 60—65%.

Polimerizat fără catalizator, la temperatură înaltă ajungînd la o vîscozitate la care formează gel în cîteva ore. Această proprietate este folosită la formarea condensatorilor și a diferitelor porțiuni de circuite electrice, care se obțin astfel incorporate într-un bloc de polimer solid, transparent cu proprietăți electrice foarte bune înîlnit în radiotehnică.

B. Vinilarea pirolidonei

Este o operație mai dificilă decît a celorlalți produși conținînd hidrogen activ.

Vinil pirolidonă se polimerizează în soluția apoasă, folosind drept inițiator apa oxigenată, polimerul se folosește ca atare în soluție ca înlocuitor al serului fiziologic. Ea poate înlocui 50% din plasma sangvină a organismului, este tolerată indiferent de tipul de sînge al persoanei căreia i se face transfuzia.

C. Acrilonitrilul

Este cunoscut și sub denumirea de cianură de vinil sau nitril acrilic

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}$$

care prezintă ca un lichid cu punct de fierbere 78°C solubil în apă și care se obține pe mai multe căi :

a) prin adiția acidului cianhidric la acetilena în prezența unui catalizator complex de clorură mercurică și clorura de amoniu în soluție apoasă procesul chimic fiind următorul :

$$HC = CH = HCN \xrightarrow{CuCl_2,\ NH_4Cl} CH_2 = \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}$$

b) Un procedeu recent, cu mari perspective economice, pornește de la propenă rezultată de la cracarea butanului care se transformă direct în acrilo nitril, prin reacție cu amoniacul în prezența oxigenului la 480°C, astfel :

$$CH_2 = CH - CH_3 + NH_3 + 3/2\ O_2 - CH_2 = \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} + 3H_2O$$

Procedeul este cunoscut sub denumirea de procesul „amoxidare".

Acrilonitrilul polimerizează ca toți produșii vinilici cînd se obține un polimer cu greutate moleculară 35.000—50.000, schema macromoleculei fiind asemănătoare cu a tuturor produșilor vinilici astfel :

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}- \ .....$$

Macromolecula se poate trage în fire care se alungesc pînă la grosimea firului de păr și apoi se ondulează în prezența razelor infraroșii ca apoi prin răsucire să înlocuiască cu succes produsele naturale de lînă în industria textilă și de blănuri ca atare pentru articole impletite cunoscute sub denumirea de produse „rolan" — „orlon".

Copolimerul acrilonitrilului cu butadiena este întîlnit în industria cauciucului Buna N. De asemenea acrilonitrilul copolimerizează cu acetatul de vinil, obținîndu-se un produs transparent și incasabil.

Schema macromoleculei copolimere fiind următoarea :

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}- \ .....$$

Macromolecula se prelucrează ca și polimetacrilatul de metil înlocuind cu succes sticla organică incasabilă.

Acrilonitrilul se fabrică ca monomer în țara noastră la Săvinești.

I.P.I. — c. 6116 43 459 Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VI

2

FEBRUARIE 1969

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR, 23, SECTOR 7, BUCUREȘTI – 46, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

N. Calinicenco

Academicianul profesor Theodor V Ionescu 41

I. I. Nicolaescu

Defecte liniare în corpul solid — Dislocațiile 44

S. Mustafa

Structura polimerilor anorganici 50

Otto Aczel

Semnul și sensul mărimilor fizice 60

R. Hegedüs

Unele considerațiuni asupra construcției de iunete 70

Ion Mustea

Electrometrul și Magnetometrul hidrostatic 75

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bugarea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martologu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercecetor; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul VI nr. 2 februarie 1969

ACADEMICIANUL PROFESOR THEODOR V. IONESCU

(la 70 ani de viaţă şi 50 ani de activitate universitară)

Profesorul *Theodor V. Ionescu* s-a născut la 8 februarie 1899 în oraşul Dorohoi. Cursul liceal îl face la Botoşani, iar în anul 1919 s-a înscris la Facultatea de Ştiinţe din Iaşi, unde în anul 1921 şi-a trecut licenţa în fizică. Lucrează apoi cu prof. *Petre Bogdan* şi obţine titlul de doctor, în anul 1923. A continuat studiile sale în Franţa, la Nancy, iar mai tîrziu la Sorbona, cu profesorul *A. Cotton*, lucrînd şi la marele electromagnet de la Bellevue.

A fost numit asistent şi şef de lucrări la Laboratorul de Electricitate a Universităţii din Iaşi. În anul 1925, în urma unui concurs a fost numit profesor titular la catedra de Fizică experimentală de la aceeaşi universitate, care din anul 1938 poartă denumirea de Fizică moleculară, acustică şi optică.

În decembrie 1941 a fost chemat la Universitatea din Bucureşti la catedra de Gravitate, Căldură şi Electricitate, unde a devenit, datorită meritelor sale deosebite şi profesor emerit.

Este ales apoi membru titular al Academiei R.S.R. în anul 1963, după ce a fost membru corespondent din anul 1955 şi numit şef de secţie la Centrul de cercetări geofizice al Academiei R.S.R.

A studiat în teza sa de doctorat (1923), propagarea sunetelor în lichide, stabilind pe cale experimentală legătura dintre viteza de propagare a sunetului şi căldura de evaporare a lichidelor, legătură stabilită teoretic de către prof. *P. Bogdan*. Cu ocazia acestor cercetări stabileşte o serie de concluzii, după care sistemul „tub-lichid" se comportă ca un tot, deci un cuplaj elastic între lichid şi tub. Aceste rezultate se găsesc trecute acum în tratatele clasice de acustică, cum ar fi cele ale lui Richardson şi ale lui Bell.

Lucrările cele mai de seamă, care formează preocuparea întregii sale vieţi, sînt din domeniul descărcărilor electrice în gaze şi cele asupra ionosferei. În cele ce urmează se prezintă două categorii de probleme: studiile cu privire la ionii negativi moleculari şi implicaţiile lor în explicarea unor fenomene din ionosferă, precum şi studierea proprietăţilor de ansamblu a plasmei.

Începînd din anul 1929, în colaborare cu prof. *C. Mihul* a întreprins studiul variaţiilor cu frecvenţa a constantei dielectrice şi a conductibilităţii electrice ale gazelor ionizate. Aerul ionizat, luat la presiune redusă, are o perioadă proprie de vibraţie, care este independentă de densitatea electronilor aflaţi în gazul ionizat. Prof. *Th. V. Ionescu* a emis ipoteza, că această vibraţie este datorită mişcării de precesie a unui electron, ataşat moleculei de oxigen, în cîmpul magnetic al moleculei.

Mai tîrziu s-a găsit, că în domeniul undelor electrice metrice, gazele ionizate prezintă spectre de absorbţie pentru aceste unde.

De aceea în 1940 Th. V. Ionescu a reluat problema care priveşte structura ionilor negativi moleculari şi a dat expresia frecvenţelor de absorbţie.

El a admis că electronul ataşat moleculei se roteşte în jurul acesteia şi posedă o viteză unghiulară care corespunde unui moment cinetic egal cu $h/2\pi$. Calculele s-au făcut atunci luînd în considerare modelul de electron propus de domnia sa în 1936 şi regăsit de J. J. Thomson în 1938 şi mai presupunînd că energia cinetică a electronului ataşat este egală cu energia de rotaţie a moleculei. Există în acest caz pentru electronul ataşat mai multe traiectorii care depind de numărul cuantic de rotaţie molecular. Ca urmare se constată un spectru de absorbţie sau de emisie stimulată.

Aceste absorbţii sau emisii corespund variaţiei energiei magnetice a ionilor negativi, care la rîndul ei depinde de traiectoria pe care se mişcă electronul ataşat şi de direcţia dipolului magnetic molecular în raport cu cîmpul magnetic creat de electronul ataşat.

Expresia dată a fost verificată pe oxigen şi hidrogen ionizat în condiţiile de formare ale ionilor negativi moleculari. Această clasă de ioni pe care i-a numit ioni negativi moleculari labili, diferă de ionii negativi atomici sau moleculari stabili cunoscuţi de mult timp din studiile lui Langevin, J. J. Thomson etc.

În ionii negativi stabili, electronul ataşat este indiscernabil prin raport cu ceilalţi electroni ai elementului considerat, pe cînd în cei labili, el ţine locul unui atom, căci există echipartiţie de energie între el şi moleculă.

Într-un alt studiu experimental, din anul 1933, făcut în colaborare cu prof. *Irina Mihul*, arată că spaţiul Faraday, din descărcările în curent continuu, absorb puternic undele electrice. Aceste absorbţii sînt datorite tot ionilor negativi, aflaţi în această regiune a descărcării, pe cînd în coloana pozitivă absorbţiile se datoresc numai electronilor liberi. O altă serie de studii experimentale sistematice ale spectrelor de frecvenţă proprii în gaze ionizate, au fost efectuate de prof. *Th. V. Ionescu* cu elevii săi *V. Mageru* şi cu *V. P. Mihu*. Aceştia din urmă şi-au ales din acest domeniu şi subiectele pentru tezele lor de doctorat. *V. Mageru* a studiat vibraţiile proprii în aer şi hidrogen, printr-o metodă imaginată de prof. *Th. Ionescu*. În acelaşi timp, prof. *Th. Ionescu* a scos concluzii foarte importante în legătură cu coeficientul de frecare al ionilor negativi din studiile experimentale făcute de *V. P. Mihu*. Într-adevăr acest coeficient, în anumite limite de presiune, s-a arătat proporţional cu puterea a treia a presiunii.

De altfel, tot în colaborare cu prof. *V. P. Mihu*, în anul 1946, reia studiul unui fenomen, semnalat tot de d-sa încă în anul 1933. Un gaz ionizat poate ceda energie unui circuit oscilant, acordat pe una din vibraţiile proprii ale ionului negativ, dacă i se aplică o tensiune variabilă de aceeaşi frecvenţă. Acest sistem constituie primul maser întîlnit în literatură, căci este o primă emitere stimulată studiată.

Prof. *Th. V. Ionescu* a observat că frecvenţele critice de reflexie, găsite în studiile ionosferei, au valori aproape invariabile, independente de meteorologia ionosferei. Studiind spectrele frecvenţelor proprii în diferite gaze ionizate, constată o foarte bună concordanţă între valorile

frecvenţelor proprii la oxigen cu frecvenţele critice din ionosferă. Concluzia la care ajunge este că reflexia în ionosferă se datoreşte în primul rînd, prezenţei ionilor negativi moleculari de oxigen şi electronilor liberi. Cunoaşterea acestor frecvenţe, zise critice, permite determinarea celor mai bune unde pentru comunicările radiofonice.

Pe de altă parte, pe baza acestor cercetări, s-a constatat că nu există în ionosferă decît o singură pătură ionizată, straturile determinate mai înainte fiind numai o aparenţă. Cercetările de mai tîrziu, cu rachete şi sateliţi ai Pămîntului, au confirmat pe deplin aceste fapte. Cercetările din ultimul deceniu întreprinse în colaborare cu *O. C. Gheorghiu* de la Institutul de fizică Bucureşti şi apoi cu *D. C. Ionescu* de la Centrul de Geofizică al Academiei au pus în evidenţă în laborator, în oxigen ionizat, toate frecvenţele critice înregistrate în inosferă între 1 şi 18 megahertzi.

Pentru grupul de lucrări din domeniul ionilor negativi şi fizicii ionosferei publicate între anii 1956—1961 i s-a acordat în 1963 Premiul de Stat şi titlul de *Laureat al Premiului de Stat.*

Prof. *Th. V. Ionescu* a studiat în 1934 descărcările în curent continuu între electrozi coaxiali, în cîmp magnetic şi a realizat, pe baza acestor studii, redresori de curent alternativ, precum şi oscilatori noi de joasă frecvenţă.

A mai găsit o clasă nouă de oscilatori de înaltă frecvenţă, cercetînd gazele ionizate în cîmp magnetic.

Studiind descărcarea electrică, în curent continuu, supusă unui cîmp magnetic constant, dirijat după axa tubului de descărcare, a arătat că electronii aruncaţi de catod sînt monocinetici, că energia este de acelaş ordin de mărime cu diferenţa de potenţial, aplicată la electrozi şi că aceşti electroni formează în spaţiul negativ fusuri luminoase.

A calculat capacitatea şi selfinducţia unui gaz ionizat ce conţine electroni liberi. De asemenea a calculat impedanţa unui gaz ionizat care posedă sau nu perioadă proprie de vibraţie, atît în prezenta cît şi în absenţa cîmpului magnetic. A mai stabilit expresiile conductibilităţii şi constantei dielectrice la gazele ionizate, corespunzător condiţilor de mai sus. Ca urmare a acestor preocupări a propus o teorie proprie a propagării undelor electrice în tuburile cu gaze ionizate.

Teoria dată de d-sa se aplică şi la descărcări în torţă de înaltă frecvenţă, cum a arătat recent (1968) în teza sa de doctorat, elevul său *Teodor Bohăţiel.*

În afară de studiile pomenite mai sus, enumerate în chip fugitiv, Prof. *Th. Ionescu* a mai publicat şi alte lucrări cu privire la structura electronului, structura fotonului, efectul fotoelectric, emisia cuantică a antenelor şi conductibilitatea metalelor. Are un total de o sută de lucrări, jumătate din numărul cărora au fost publicate în „Comptes Rendus de l'Academie des Sciences" din Paris, iar restul în multe alte reviste, de circulaţie largă, din ţară şi străinătate, ca : Annalen der Physik, Journal de Physique et Radium, Revue de Physique, Annales scientifiques de l'Université de Jassy, Revue Roumaine de Physique, Buletinul ştiinţific al Academiei R.S.R., Studii şi cercetări de fizică, etc.

Numărul mare de colaboratori şi elevi — din care unii şi-au luat doctoratul sub conducerea d-sale — cum ar fi : prof. *C. Mihul*, prof. *Irina Mihul*, prof. *F. Ciorăscu*, prof. *V. Mihu.*, prof. *V. Mageru*, *I. Cerchez*, *Octav C. Gheorghiu*, *Maria Comănescu*, *P. Dranca*, *R. Pârvan*, *T. Bohăţiel*,

P. Ştiubei, D. C. Ionescu, N. Gherbanovski, P. Pechiu ş.a. a făcut să se formeze o şcoală aparte de fizicieni, cu un anumit profil de cercetare.

Pentru studenţi prof. *Th. Ionescu* a scos un Curs de Mecanică fizică şi Cursul său magistral: Electricitatea, în 3 ediţii: prima la Editura tehnică, în 1957 şi apoi la Editura didactică, ed. II în 1961 şi a III-a în 1962, care s-au epuizat repede.

Calităţile didactice ale prof. *Th. V. Ionescu* au făcut să se ridice mulţi elevi, astăzi profesori de seamă în învăţămînt, atît în cel mediu cît şi în cel superior. A realizat filme ştiinţifice de predare a diferitelor capitole de fizică, foarte sugestive şi intuitive şi a expus ideile sale în multe conferinţe ştiinţifice, mult gustate de public. Ca popularizator al Ştiinţei a scris articole, care îşi păstrează şi astăzi caracterul lor de actualitate, în diverse reviste, ca: „Revista ştiinţifică V. Adamachi", „Natura", „Gazeta de Matematică şi Fizică", iar mai recent în „Revista de fizică şi chimie", revista societăţii noastre.

În calitatea sa de preşedinte al SSFC din R.S. România a contribuit intens la ridicarea nivelului de predare a fizicii, la ridicarea prestigiului acestei ştiinţe, căreia i-a închinat cu drag întreaga sa viaţă de muncă.

Prof. univ. *N Calinicenco*, Preşedintele SSFC-Filiala jud.Iaşi.

DEFECTE LINIARE ÎN CORPUL SOLID—DISLOCAŢIILE

Asist. univ. *I. I. NICOLAESCU*
Universitatea „Al. I. Cuza" Iaşi

Cercetarea corpului solid se face astăzi cu ajutorul a numeroase metode fizice.

Rezultatele experimentale şi teoretice ale cercetărilor îşi găsesc aplicaţie în producţie, în tehnică (substanţe cu proprietăţi speciale mecanice, termice, electrice, magnetice, optice, etc.)

Studiul corpurilor solide cristaline poate fi efectuat fie din punctul de vedere al unei reţele cristalografice perfecte (ideale), fie din punctul de vedere al unei reţele deformate, imperfecte (reale.). Teoria matematică a cristalelor ideale permite să se explice densitatea mecanică, elasticitatea, constanta dielectrică, căldurile specifice, etc. proprietăţi numite de volum, sau proprietăţi insensibile la structură.

Printre proprietăţile cristalelor reale se mai întîlnesc proprietăţi sensibile la structură. Între acestea amintim rezistenţa mecanică, frecarea internă, conductibilitatea electrică, pierderile histerezis, etc.

Prin structura imperfectă a reţelei cristaline se înţelege existenţa în cristal a unor domenii mici de ordinul diametrelor atomice, unde legea distribuţiei atomilor în reţea este perturbată, adică se vor găsi atomi, pentru care numărul vecinilor lor vor fi diferiţi.

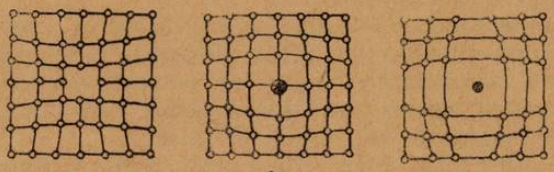
Defectele din cristale pot fi clasificate în două grupe:

— cristalografice care se referă la reţeaua cristalină (iau în consideraţie forma, dimensiunea, geometria defectelor);

— electronice, (care se referă la perturbarea stării electronice, a distribuției electronilor în rețea).

Din grupa defectelor cristalografice fac parte: defectele punctiforme, liniare, de suprafață și de volum.

În categoria defectelor sînt încadrați și fononii (cuantele de energie oscilantă). Oscilațiile atomilor rețelei în jurul poziției de echilibru produc



a) b) c)

Fig. 1 a, b, c,

o perturbare de la periodicitatea strictă a acesteia. Aceste defecte se mai numesc și dinamice. Din punct de vedere termodinamic se pot distinge defecte cristalografice termodinamic stabile și instabile.

Defectele punctiforme se datoresc schimbărilor pozițiilor unor atomi în raport cu nodurile rețelei. Se cunosc următoarele categorii de defecte punctiforme: vacanțe, atomi interstițiali, defecte punctiforme conjugate.

Vacanțele reprezintă nodurile rețelei în care lipsesc atomii sau ionii (fig. 1 a). Aceste defecte sînt termodinamic stabile. *Atomii interstițiali* se obțin prin introducererea unor atomi străini (impurități) sau deplasarea atomilor rețelei de bază, fără ca ei să ocupe nodurile rețelei.

Impuritățile apar la pătrunderea unor atomi străini în rețeaua de bază a cristalului. Dimensiunile lor pot fi mai mari sau mai mici în comparație cu dimensiunile atomilor rețelei de bază (fig. 1 b,c). Atomii de impuritate pot ocupa nodurile rețelei (fig. 1 b) și în acest caz se numesc impurități de substituție (de înlocuire). Cînd atomul de impuritate nu ocupă nodurile rețelei poartă denumirea de impuritate de penetrație (fig. 1 c).

Rețeaua suferă deformații în jurul defectelor (fig. 1), ceea ce duce la modificarea forțelor elastice, electrice, chimice și de altă natură.

În cristalele ionice, ca urmare a neutralității lor, defectele apar fie sub forma de perechi de vacanțe de semne opuse, numite defecte Shottky (sau defecte punctiforme conjugate), fie sub forma unei perechi vacanță ion interstițial, numite defecte Frenkel.

Defectele Shottky micșorează densitatea cristalului, ca o consecință a faptului că ele crează straturi atomice suplimentare pe suprafața cristalului respectiv. În condiții normale de temperatură se produce un echilibru dinamic al defectelor care apar și dispar pe suprafața cristalului. Defectele Frenkel în rețeaua metalică apar greu, datorită distanțelor interatomice mici.

Defectele de suprafață pot fi cauzate de procesul creșterii cristalelor din topituri sau din soluții. Ele sînt de două feluri: exterioare și interioare. Primele se datoresc faptului că fețele cristalului sînt limite a două faze sau însăși ele sînt deformate. Defectele interioare apar în acele locuri în care se produce trecerea de la o anumită orientare spațială a cristalului la alta (fețele granulelor cristaline, etc.)

Defectele complexe sau de volum. Defectele punctiforme se pot lega în perechi sau complexe mai mari, datorită forțelor elastice și electrice

dintre ele, de exemplu bivacanţe, complexe de vacanţe, incluziunile de impurităţi, etc.

Defectele electronice. Ruperea unui electron de atom duce la perturbarea reţelei, la perturbarea stării electronice. Aceste defecte se pot deplasa într-un asemenea mod încît pot provoca fluctuaţii locale de sarcină electrică. Aceste defecte influenţează în mod deosebit proprietăţile electrice şi magnetice ale cristalelor.

Prin deformări mecanice (alungire, compresiune, încovoiere, răsucire) se obţin defecte punctiforme (vacanţe), dislocaţii şi microdefecte. Călirea duce de asemenea la formarea vacanţelor, ca rezultat al ridicării temperaturii şi ca rezultat al interacţiunii dislocaţiilor care iau naştere la deformaţia plastică cauzată de tensiunile termice.

Iradierea substanţelor cristaline sau policristaline cu radiaţii γ, raze Roentgen, raze ultraviolete, cu neutroni, electroni sau protoni duce fie la formarea electronilor sau atomilor de dislocare pe seama ciocnirilor elastice, fie la apariţia produselor de fiziune, fie la aşa numitele vîrfuri (maxime) termice şi vîrfuri (maxime) de deplasare.

Defectele liniare. Dislocaţiile. Aceste defecte prezintă o extensiune într-o anumită direcţie. Dislocaţiile sînt caracterizate de particularităţile liniare ale cîmpului elastic. Dislocaţia prezintă o perturbare a reţelei cristaline concentrată în apropierea unei anumite linii şi influenţează foarte mult proprietăţile mecanice ale corpurilor (rezistenţa, densitatea).

Pe baza teoriei dislocaţiei se poate explica plasticitatea corpurilor cristaline. Această teorie pleacă de la presupunerea că procesul de alunecare începe întotdeauna în locurile de perturbare a structurii cristaline şi se propagă după planurile de forfecare (de alunecare), pe calea unei deplasări succesive a acestei perturbaţii, care în fiecare moment se întinde la un număr mic de atomi. Datorită anizotropiei şi a structurii discrete a cristalelor sînt posibile deplasări care să corespundă cu proprietăţile de simetrie a reţelei cristaline. Proprietăţile geometrice ale dislocaţiilor pot fi descrise cu ajutorul aşa-numitului contur Burgers. Introducerea lui se face atunci cînd deformaţia reţelei reale este de natură elastică sau de natură termică (oscilaţii termice).

Dislocaţiile sînt fie închise sub formă de bucle, fie se termină pe defecte : suprafeţele exterioare ale cristalelor, feţele granulelor cristalului sau nodurile formate de interacţiunile dislocaţiilor. Ele se împart în dislocaţii de rotaţie şi de translaţie (marginale şi de şurub). Primele se întîlnesc mai rar şi conţin o energie elastică mare.

Dislocaţiile de translaţie au două forme determinate :

— dislocaţia marginală, de limită (numită şi liniară sau de alunecare)

— dislocaţia de şurub.

Dislocaţia a cărui vector Burgers este egal cu constanta reţelei se numeşte dislocaţie unitară sau dislocaţie de putere unitate. Orice formă concretă, reală de dislocaţie reprezintă o combinaţie a acestor forme de dislocaţii.

Dislocaţiile de putere mai mare decît unitatea sînt instabile, întrucît posedă o energie mare de deformaţie şi se rup în dislocaţii de puteri mai mici. Vectorul $\vec{b}$ este determinat de poziţiile de echilibru ale reţelei cristaline şi de aceea primeşte valori discrete. El indică distanţa în planul de alunecare în care deformaţia a avut loc. Cum vom vedea mai departe vectorul $\vec{b}$ este perpendicular pe linia dislocaţiei în cazul dislocaţiei marginale şi paralel cu linia dislocaţiei în cazul dislocaţiei de şurub. În cazul

general el poate să aibă și alte direcții, ceea ce indică că e vorba de o îmbinare a celor două dislocații (în acest caz vectorul $\vec{b}$ este o fracțiune din constanta rețelei cristalografice). Direcția relativă a acestui vector determină tipul dislocației, iar lungimea lui determină mărimea dislocației.

Una din mărimile care caracterizează dislocația este lungimea ei (determinată de defectele punctiforme) și măsurată între două defecte punctiforme vecine și lungimea buclei de dislocație (determinată de interacțiunile a două dislocații). Se mai definește densitatea dislocației, care este egală cu numărul de dislocații pe unitatea de suprafață și depinde de prelucrările mecanice și termice anterioare ale cristalului, precum și de modul de obținere a cristalului respectiv.

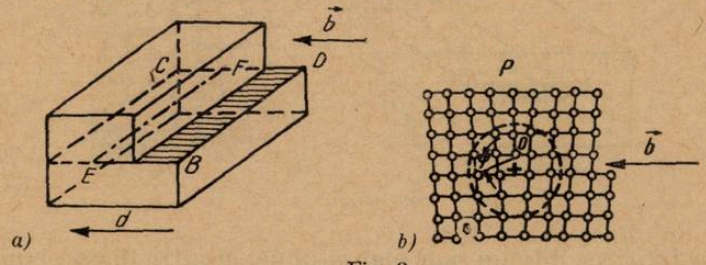


Fig. 2

Dislocația marginală. Această dislocație se formează sub acțiunea unei tensiuni de forfecare τ și apare în planul de alunecare *ABCD* (fig. 2 a). Presupunem că partea de deasupra cristalului s-a deplasat cu vectorul $\vec{b}$ pe porțiunea BEFD. Linia *EF* se numește linie de dislocație sau simplu dislocație marginală. Cum se vede din aceeași figură această linie este perpendiculară pe vectorul $\vec{b}$ (fig. 2 a,b).

Pe secțiunea perpendiculară la linia de dislocație (fig. 2 b) se vede că într-o parte a volumului cristalului este introdus semi-planul „străin" suplimentar (excedentar sau extraplan). Urma lui pe figură este *OP*. Existența lui duce la o perturbare a rețelei cristaline concentrată în jurul punctului *O* numit nucleul dislocației sau centrul dislocației.

Dislocația se deplasează dintr-o parte a cristalului în alta. Cînd dislocația iese la suprafața cristalului, acolo se formează o treaptă de dimensiune atomică. Procesul deformației plastice a cristalului poate fi imaginat ca mișcarea și ieșirea la suprafață a unui număr mare de dislocații. Linia de dislocație delimitează domeniul unde s-a produs forfecarea de cel unde nu s-a produs. Vectorul $\vec{b}$ trebuie să fie cel puțin egal cu parametrul rețelei pentru a putea pătrunde semiplanul suplimentar atomic în rețea. Săgeata deasupra liniei „d" indică direcții de deplasare a dislocației, în planul de alunecare. În mișcarea ei, diferitele părți ale dislocației, pot să întîlnească defecte punctiforme (impurități, vacanțe) care blochează mișcarea ei liberă.

Dislocația de șurub. Pentru a ilustra apariția și comportarea acestei dislocații vom lua un cristal ideal și vom face o tăietură în el de o anumită adîncime *AC* (fig. 3a), apoi vom deplasa cele două părți ca în figură pe o distanță $\vec{b}$.

Linia de perturbare, marginea tăieturii AB se numește dislocație de șoc. Atomii se găsesc pe o suprafață elicoidală (fig. 3 b). Dislocația de șurub transformă planele atomice într-o suprafață elicoidală (sau scară

elicoidală fără trepte). Pe fig. 3 b cerculeţele albe indică aşezarea atomilor planurilor atomice aflate nemijlocit deasupra planului de alunecare, iar punctele negre atomii aşezaţi sub planul alunecării. Dislocaţia de şurub este paralelă la vectorul Burgers şi este legată de deformaţia pură de forfecare. Pasul dislocaţiei de şurub este egal cu vectorul Burgers. Dacă vectorul $\vec{b}$ ar fi mai mare decît constanta reţelei (figurile se referă la reţeaua cubică) atunci după o rotaţie completă (360°) în jurul dislocaţiei orice

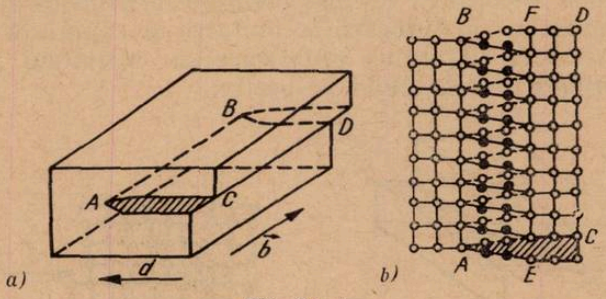


Fig. 3 a, b,

punct nu s-ar întoarce într-un nou plan atomic, ci între două plane. Acest tip de dislocaţie joacă un rol important în procesul creşterii cristalelor din soluţiile sau vaporii suprasaturaţi ai lor.

Forţele care acţionează asupra dislocaţiilor. Dacă asupra unui cristal care conţine dislocaţii acţionează o sarcină, o forţă exterioară (tensiune mecanică, undă sonoră), mişcarea dislocaţiilor provoacă alungirea cristalului, ceea ce constituie o reacţie de micşorare a forţei exterioare.

Mişcarea dislocaţiilor este îngreuiată de interacţiunea lor cu diferite defecte ale cristalului sau de interacţiunea dintre ele însăşi. Unele cristale metalice obţinute în condiţii speciale, în care impurităţile şi alte defecte de suprafaţă lipsesc, se deformează plastic uşor. Cristalele pure de fier au o plasticitate foarte mare. De aceea, pentru a obţine oţeluri rezistente şi cu duritate mare, în procesul tehnologic de preparare a lor se introduc elemente suplimentare de legătură (de exemplu carbon, azot, precum şi metale ca mangan, crom, molibden, vanadiu şi altele). Atomii de legătură fie sub formă pură, fie sub forma legăturilor chimice, împiedecă mişcarea defectelor liniare.

Interacţiunea dintre dislocaţii duce la intersectarea lor în planul de alunecare şi de asemenea micşorează plasticitatea cristalelor. Este cunoscut că un cristal ideal la început se deformează plastic uşor, dar cu creşterea deformaţiei creşte şi tensiunea necesară pentru continuarea procesului. Acest lucru se explică prin faptul că odată cu creşterea deformaţiei creşte şi numărul dislocaţiilor care încep să interacţioneze între ele, iar deplasarea lor ulterioară devine greoaie, deci creşte rezistenţa la deformaţii. Acest fenomen se numeşte ecruisare şi este folosit la laminarea metalelor.

Pentru dislocaţiile marginale s-a găsit pe cale teoretică că în cazul în care ele se află în acelaşi plan de alunecare şi sînt de semne opuse se atrag şi se pot anihila reciproc. În cazul în care se găsesc în plane de alunecare diferite şi au semne diferite nu se pot anihila complet, dar pot să se recombine şi să dea fie un lanţ de vacanţe, fie un lanţ de atomi interstiţiali. Dacă planele de alunecare sînt la distanţe mari unele de altele, atracţia poate trece în anumite cazuri în respingere.

În cazul unei dislocații oarecare forța de interacțiune se socotește analog cu forța de interacțiune dintre doi curenți electrici care circulă în direcțiile dislocațiilor.

Interacțiunile dintre dislocații și defectele punctiforme sînt de natură elastică, electrică (se referă la redistribuția electronilor, care apare la orice schimbare de volum) și de natură neelastică, a perturbațiilor din interiorul nucleului dislocației. În afara acestor interacțiuni pot avea loc și interacțiuni chimice între dislocație și impurități.

Sursele de dislocații. Una din cauzele apariției dislocațiilor este legată de însăși procesul de obținere a cristalelor, adică de procesul creșterii cristalelor din soluții sau topituri.

O altă sursă de dislocații în cristalul nedeformat este dată de apariția concentrării (acumulării) de vacanțe în interiorul cristalului. Una din cauzele apariției dislocațiilor este și prelucrarea mecanică și termică a cristalelor.

Mecanismul de generare al dislocațiilor a fost propus în 1950 de Frank și Read și de aceea sursele se numesc surse Fank-Read.

Mișcarea dislocațiilor. Mișcarea dislocațiilor în rețeaua cristalină are loc fie sub formă de cățărare fie sub formă de alunecare. Mișcarea sub formă de cățărare a dislocației ce conține o componentă marginală are loc prin înaintarea semiplanului suplimentar ca un obiect fizic în adîncimea cristalului sau în exteriorul lui. Această mișcare are loc pe calea unei treceri a atomilor din cristal aflați între nodurile relelei, pe marginea semiplanului excedentar. Procesul invers constă în anihilarea vacanțelor rețelei. Ca rezultat se produce înlăturarea din interiorul cristalului a vacanțelor. După cum se vede mișcarea de cățărare a dislocațiilor constă în deplasarea lor în sus sau în jos în raport cu planul de alunecare. Dacă mișcarea dislocației se face spre interiorul cristalului, atunci dislocația absoarbe din cristal atomii suplimentari, iar cînd se deplasează spre exteriorul cristalului ea absoarbe vacanțe. Modul acesta de mișcare este propriu numai dislocațiilor care conțin o componentă marginală.

Mecanismul mișcării de alunecare are loc în planul de alunecare al cristalului și nu e legat de difuzia atomilor ca în cazul precedent. Mișcarea dislocației marginale în planul de alunecare se face de la un nod al rețelei spre alt atom al nucleului dislocației. Semiplanul excendentar se leagă cu planul atomic, care se găsește sub planul de alunecare, iar planul atomic vecin cu el devine un semiplan excedentar. Dislocația pură de șurub poate să alunece în orice direcție.

Dislocațiile pot fi studiate cu ajutorul microscopului metalografic prevăzut uneori cu un sistem de polarizare și analizare, după ce anterior suprafețele cristalelor studiate au fost tratate cu anumiți reactivi chimici. De asemenea ele se mai studiază cu ajutorul difracției razelor Roentgen, cu ajutorul microscopului electronic, cu ajutorul ultrasunetelor și cu alte metode fizice.

STRUCTURA POLIMERILOR ANORGANICI

S. MUSTAFA

Numărul de polimeri anorganici cunoscut în prezent este foarte mare. Multe din aceste combinaţii au o largă întrebuinţare practică şi stau la baza unei serii întregi de ramuri industriale. Pentru ilustrare este suficient să menţionăm astfel de materiale ca sticla, cimentul, diamantul, mica şi altele.

În cadrul acestui articol se va arăta structura unor polimeri anorganici şi legat de aceasta, capacitatea diferitelor elemente de a forma polimeri.

Pentru polimerii anorganici este caracteristică existenţa unei catene de bază la polimerii lineari sau a unui schelet de bază la polimerii plani şi spaţiali. Între atomii care formează catena sau scheletul sînt legături covalente, iar între aceste catene sau structuri scheletice acţionează forţe de altă natură. Aceste forţe pot fi de natură polară şi atunci ele se bazează pe legătura ionică, dar pot fi şi forţe Van der Waals.

Capacitatea de a forma polimeri este strîns legată de poziţia elementului în sistemul periodic al lui Mendeleev. Electronii exteriori determină proprietăţile chimice ale elementului, valenţa sa, potenţialul său de ionizare şi deci posibilitatea de a forma anumite combinaţii.

Se va examina mai întîi modul în care poziţia unui element în sistemul periodic influenţează capacitatea sa de a forma homopolimeri. Elementele din sistemul periodic pot fi împărţite în trei grupe :

1. Metaloizi gazoşi, lichizi şi gaze nobile, care sînt substanţe cu greutate moleculară mică.
2. Homopolimeri
3. Metale

III	IV	V	VI	VII	O	
5	6	7	8	9	10	
B	C	N	O	F	Ne	2p
13	14	15	16	17	18	
Al	Si	P	S	Cl	Ar	3p
31	32	33	34	35	36	
Ga	Ge	Ss	Se	Br	Kr	4p
49	50	51	52	53	54	
In	Sn	Sb	Te	I	Xe	5p
81	82	83	84	85	86	
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	6p
sp	sp	sp	sp	sp	sp	
21	22	23	24	25	26	

Fig. 1.

În fig. 1 se vede că elementele care formează homopolimeri sînt situate între elementele care nu formează polimeri şi metale, ocupînd o poziţie centrală, intermediară. Capacitatea de a forma molecule polimere este destul de accentuată la elemente ca borul, carbonul, siliciul, fosforul,

sulful, arsenul, germaniul, seleniul, stibiul şi telurul (1). În literatură se arată că pot forma homopolimeri şi bismutul şi poloniul (2). Deşi polimeri cu greutate moleculară mare de azot şi oxigen nu au fost preparaţi la temperaturi normale, ei pot probabil exista la temperaturi foarte scăzute şi substanţe cu compoziţia empirică $(NH)_n$ şi $(O)_n$ au fost descrise în literatură.

Capacitatea de a da structuri homoatomice stabile depinde de stabilitatea legăturii între atomii elementului considerat. În tabelul 1 sînt cuprinse date referitoare la stabilitatea legăturilor dintre diferite elemente.

Tabelul 1

Legătura	Energia de legătură kcal/mol.	Legătura	Energia de legătură kcal/mol.
C—C	80,0	Sb—Sb	42,0
S—S	63,0	Ge—Ge	39,2
P—P	53,0	As—As	39,0
Se—Se	50,0	N—N	37,0
Te—Te	49,0	O—O	34,0
Si—Si	45,0		

Pot forma polimeri elementele a căror energie de legătură are o valoare mai mare de 37 kcal/mol. La valori mai mici ale energiei, stabilitatea este mai redusă. Datele despre energia de legătură arătate în fig. 2 ilustrează ordinea stabilităţii pentru unii homopolimeri. Odată cu creşterea energiei de legătură, creşte stabilitatea polimerilor homocatenari. Cel mai puternic, capacitatea de a forma molecule polimere, se manifestă la carbon, care se distinge printr-o energie de legătură maximă. Lanţurile C—C au stabilitate mai mare decît oricare membru al seriei. Acest lucru se aplică de asemenea la aranjări bi- şi tridimensionale, deoarece stabilitatea termică

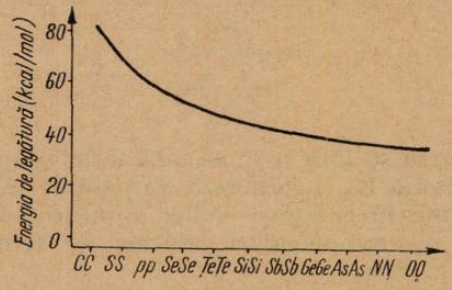


Fig. 2.

a grafitului şi diamantului este mult mai mare decît cea a fosforului negru (reţea bidimensională) şi siliciului (reţea tridimensională). O influenţă puternică asupra stabilităţii polimerilor homocatenari o are factorul geometric. Structurile tridimensionale se topesc şi se distrug la temperaturi mai ridicate decît cele lineare (3).

Se va arăta acum dependenţa capacităţii unui element de a forma heteropolimeri, de poziţia sa în sistemul periodic.

Numărul elementelor capabile să formeze polimeri heterocatenari este foarte mare. Structurile heteroatomice sînt caracteristice pentru

toate elementele, în afara gazelor rare, halogenilor și metalelor alcaline. Halogenii formînd oxizi foarte instabili și reactivi nu pot exista în stare de polimeri. Metalele din grupa întîia nu formează polimeri deoarece sînt monovalente.

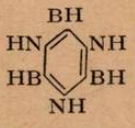
În tabelul 2 se observă că valorile energiilor de legătură pentru structurile heteroatomice sînt destul de mari, în multe cazuri depășesc energiile de legătură din homopolimeri iar uneori sînt chiar superioare legăturii C—C. În practică, aceasta se reflectă în stabilitatea termică mai înaltă a polimerilor siloxani în comparație cu polimerii alifatici de carbon și explică interesul ce se manifestă pentru sintetizarea polimerilor organoborazol.

Tabelul 2

Legătura	Energia de legătură kcal/mol.	Legătura	Energia de legătură kcal/mol.
B —O	119,3	C—N	66,0
B —N	104,3	As—O	64,5
Si —O	89,3	Al—C	61,6
B —C	89,0	C—S	61,5
P^{III}—O	81,7	Si—S	60,9
C —O	79,0	C—Si	57,6

Polimerii coordinativi sînt polimeri heterocatenari în care legătura dintre verigile lanțurilor se realizează cu ajutorul legăturilor coordinative.

O mare parte dintre polimerii lineari anorganici sînt, în forma trimeră și tetrameră, compuși ciclici. După cum se arată în literatură (4) compușii ciclici sînt termenii inferiori ai unei serii de polimeri, termenii superiori fiind macromoleculari. Formarea de polimeri macromoleculari necesită o energie suplimentară folosită probabil pentru ruperea ciclului. De exemplu: borul formează cu azotul combinația $B_3N_3H_6$-borazol cu următoarea structură:



Combinația este foarte stabilă și se aseamănă în proprietăți cu benzenul. Încălzit la 700°C degajă H_2 și formează un polimer $(BNH)_x$. Aproape totdeauna cînd se formează compuși ciclici, produsul de reacție conține și polimeri superiori macromoleculari, alături de trimerul și tetramerul ciclic.

Concatenarea atomilor în structuri ciclice sau în lanț este determinată de două categorii de factori:

— factori energetici,

— factori stereochimici.

Factorii energetici sînt legați de electronegativități și energii de legătură.

Spre deosebire de chimia organică, în care predomină homociclurile și homocatenele de carbon, la polimerii anorganici posibilitatea formării structurilor heterocatenare este mult mai mare. Formarea structurilor heterocatenare este determinată de electronegativitățile elementelor și hibridizarea electronică a atomilor.

Privind tabelul 3, în care sînt date valorile electro-negativităţilor diferitelor elemente, se observă că, carbonul ocupă o poziţie medie între elementul cel mai electronegativ din sistemul periodic-fluor ($x_F = 4,0$) şi elementul cel mai electro-pozitiv-cesiul ($x_{Cs} = 0,8$). Ca urmare, carbonul are cea mai mică tendinţă de a ceda sau de a primi electroni, adică de a forma ioni pozitivi sau negativi şi corespunde unei reactivităţi chimice minime. Elementele cu electronegativitatea apropiată de cea a carbonului, de exemplu : sulful (2,5) şi seleniul (2,4) se caracterizează prin capacitatea de a forma cicluri şi catene omogene stabile S—S sau Se—Se.

Tabelul 3 (6)

Electronegativitatea elementelor după scara Pauling

Li	Be	B											C	N	O	F
1,0	1,5	2,0											2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5											1,8	2,1	2,5	3,0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mr	Fe	Co	Ni	Cu	Zr	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,8	0,9	1,1-1,2	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2.4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-Pu										
0,8	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,3										

Astfel se explică stabilitatea homociclurilor şi homocatenelor de carbon, sulf şi seleniu. Tot pe baza electronegativităţii se poate explica instabilitatea structurilor homocatenare ale altor elemente. Dacă electronegativitatea elementului este superioară carbonului, homocatena xx este mai puţin stabilă datorită tendinţei de a primi electroni. De aceea Catenele lungi sau ciclurile cu legături N—N sau O—O sînt instabile. Dacă electronegativitatea elementului este mai mică de 2,5 legătura E—E (B—B, Si—Si, P—P, Ge—Ge, As—As) prezintă stabilitatea mai mică datorită tendinţei de cedare de electroni (E — element).

Alternînd elemente cu electronegativităţi mai mari şi mai mici de 2,5 se poate realiza o compensare, prin deplasarea electronilor de la elementul mai electropozitiv spre elementul mai electronegativ. Valoarea medie a electronegativităţii elementelor interlegate este apropiată de cea a carbonului şi anume în intervalul de la 0,35 la 0,40 unităţi de electronegativitate a carbonului.

$$x = 2,5 \pm 0,35\ (0,40). \qquad (5)$$

În aceste intervale se încadrează următoarele perechi de elemente :

B—N	Al—N	Si—N	Ge—N	Ti—N	Sn—N	(Pb—N)
B—O	Al—O	Si—O	Ge—O	Ti—O	Sn—O	Pb—O
B—S	(Al—S)	Si—S	Ge—S	(Ti—S)	Sn—S	Pb—S
P—N	As—N	(Sb—N)	S—N	Se—N	—	—
P—O	As—O	Sb—O	—	Se—O	Mo—O	W—O
P—S	As—S	Sb—S	S—S	Se—S	—	—

În literatură sînt descrise cicluri anorganice (5) şi unii polimeri, (7, 8) care conţin aceste perechi, în afara celor arătate în paranteză.

În cazul legăturilor eterogene, datorită deosebirii dintre electronegativităţile elementelor, legătura are un caracter parţial ionic, ceea ce măreşte energia de legătură conform ecuaţiei lui Pauling, care redă relaţia dintre energia de legătură şi electronegativităţi :

$$E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) + 23{,}06\,(x_A - x_B)^2$$

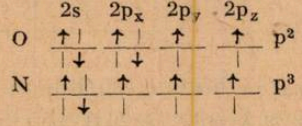
unde :

E_{AA}, E_{BB} — energiile legăturilor omogene.

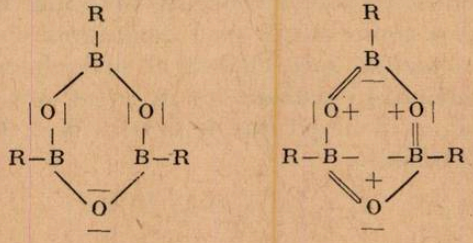
Un factor însemnat, care determină capacitatea elementelor de a forma heterocicluri şi heterocatene este hibridizarea caracteristică a norului electronic al elementelor. Din acest punct de vedere, se vor studia elementele care au electronegativitatea superioară carbonului, cum ar fi oxigenul şi azotul, precum şi elementele cu electronegativitatea inferioară carbonului, în particular elementele netranziţionale ale grupei a V-a. Sulful şi seleniul, avînd x = 2,5 şi x = 2,4 ocupă o poziţie intermediară între aceste elemente.

Pentru a explica posibilitatea de participare a acestor elemente în structuri polimerice, se va trece în revistă structura electronică a elementelor.

Elementele electronegative, oxigenul şi azotul, care au următoarele configuraţii ale ultimului strat electronic :

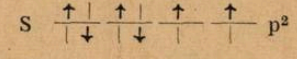


formează legături chimice pe seama orbitalilor p. Legăturile covalente prin orbitali p formează între ele unghiuri de 90°. Atît oxigenul cît şi azotul păstrează perechi de electroni neparticipanţi, care pot să formeze legături suplimentare de coordinaţie pe seama orbitalilor liberi ai elementului legat cu oxigenul sau azotul. De aceea, unghiurile dintre valenţele oxigenului şi ale azotului în cicluri au valori mai mari de 90°C. Înseamnă că legăturile oxigenului şi azotului nu sînt „legături p pure", ci are loc o hibridizare şi se formează legături duble, polare :



Formarea unor legături parțial ionice poate să influențeze de asemenea unghiul de valență. Valorile cele mai neobișnuite ale unghiului dintre valențele oxigenului se constată în cazul ciclurilor siloxanice, legătura Si—O avînd aproximativ 50% caracter ionic. Datorită posibilității varierii unghiului de valență în intervale largi, ca urmare a gradului diferit de hibridizare, oxigenul și azotul au o mare posibilitate de a forma compuși heterociclici și polimeri heterocatenari.

Sulful are o comportare dublă, funcționează sau ca element electropozitiv cu elementele electronegative (S—N, S—O) sau în calitate de element electropozitiv (B—S, P—S, Si—S). Sulful, în calitate de element electronegativ al heterociclului, este bivalent și se află în următoarea stare:



Legăturile prin orbitali p^2 au orientarea perpendiculară una pe alta (unghiul de valență egal cu 90°). Însă, valoarea unghiului de valență al sulfului în heterociclurile anorganice variază de la 75° în $(CH_3)_4Si_2S_2$ pînă la 138° în $Br_3B_3S_3$, ceea ce se datorește fie unor impedimente sterice, fie unei hibridizări cel puțin parțiale cu participarea subnivelului 3d.

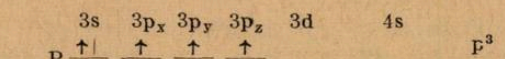
In concluzie, unghiurile de valență ale azotului, sulfului și oxigenului nu împiedică formarea de cicluri cu oricare element cu electronegativitate mai mică, dar pot să determine numărul grupelor de elemente din heterociclu și să contribuie la formarea heterociclurilor mai avantajoase steric din seria principală posibilă.

Datele experimentale arată că, combinarea elementului cu oxigenul duce ușor la formarea de lanțuri lungi E—O—E—O—, față de combinarea elementului cu azotul sau cu sulful. La încercarea de obținere a lanțurilor lungi E—N—E—N— sau E—S—E—S—, s-au izolat numai derivații corespunzători ai ciclurilor. Excepție fac compușii fosfonitrilici în care unghiul de valență al azotului este mai mare și atinge valoarea caracteristică pentru oxigen. Rezultă că unghiul de valență mic al elementului electronegativ contribuie la ciclizare și împiedică formarea catenelor lungi.

Se va studia mai departe hibridizarea elementelor mai electropozitive decît carbonul și anume a elementelor din grupa a V-a sistemului periodic.

Elementele grupei a V-a a sistemului periodic au cinci electroni de valență. Valența lor este variabilă în funcție de distribuția electronilor de valență pe orbitali și poate fi 3 sau 5.

Atomul de fosfor neexcitat are următoarea structură electronică:



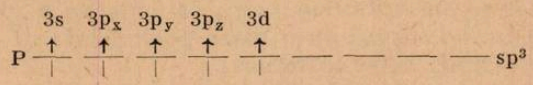
Această stare este caracteristică prin orientarea covalențelor după muchiile unei piramide, unghiul dintre ele fiind influențat de respingerea coulombiană dintre grupele sau atomii legați de fosfor.

În cazul fosforului, arsenului și stibiului sînt posibile următoarele stări de hibridizare:

P^{III} — p^3

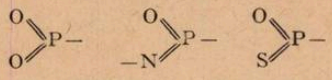
P^V — sp^3, sp^3d și sp^3d^2.

Starea de hibridizare p^3 și sp^3d prezintă un rol mic în chimia ciclurilor anorganice și a polimerilor. Starea cea mai stabilă a atomului de fosfor este starea hibridizată sp^3, care corespunde direcției tetraedrice a legăturilor fosforului.

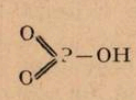


Patru electroni participă la legături σ și un electron dπ participă la o legătură dublă. Această stare de hibridizare se întîlnește la toți compușii polimerici și ciclici ai fosforului : în metafosfați (9), derivați fosfonitrilici și în compușii fosforului cu sulful.

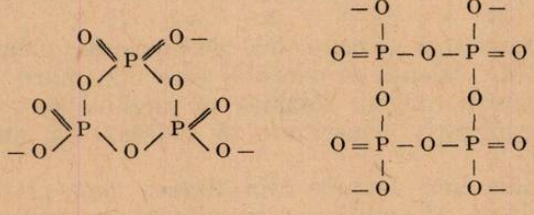
Hibridizarea electronică ajută explicarea instabilității grupărilor :



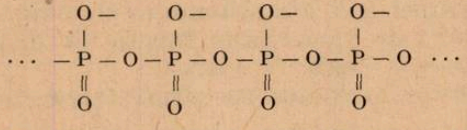
în care atomii de fosfor au starea de hibridizare sp^2, necaracteristică pentru ei. Prin polimerizarea a astfel de monomeri, fosforul realizează hibridizarea sp^3, mai stabilă, caracteristică pentru starea ei pentavalentă. De aceea, de exemplu, acidul metafosforic și sărurile nu există în formă monomerică :



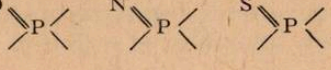
Datorită tendinței de realizare a numărului de coordinație caracteristic, egal cu patru, acidul monometafosforic are tendință mare de polimerizare formînd fie cicluri :



fie macromolecule lineare :

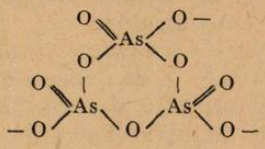


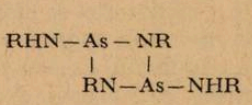
prin trecere de la hibridizarea s^2p^2 la hibridizarea sp^3. Pe baza hibridizării se poate înțelege de ce alți compuși care conțin aceleași duble legături P=O, P=N, P=S nu polimerizează. Acest lucru se petrece cînd P (V) are starea de hibridizare caracteristică sp^3. Combinațiile care conțin :

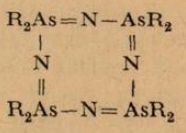


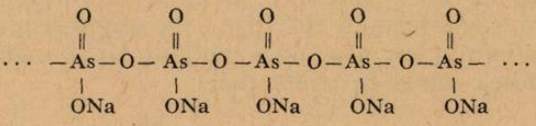
nu polimerizează, întrucît s-ar ajunge la o stare de hibridizare mai puțin stabilă sp^3d. Urmează să amintim că fosforul formează ușor atît compuși ciclici cît și macromolecule lineare.

În combinaţiile sale, arsenul ca şi fosforul manifestă în majoritatea cazurilor starea de hibridizare p^3 (As trivalent) şi sp^3 (As pentavalent). La arsen şi stibiu treapta de valenţă superioară îşi pierde din stabilitate. Sînt descrişi cîţiva compuşi ciclici ai arsenului (5, 10) şi poliarseniaţi macromoleculari (2, 11).

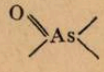




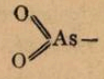




Pe baza hibridizării se poate înţelege de ce combinaţiile de arsen pentavalent care conţin legături multiple (As=O, As=N−, As=S) şi în care arsenul are starea de hibridizare sp^3 nu polimerizează. Polimerizarea unor asemenea combinaţii ar duce la o stare de hibridizare mai puţin stabilă sp^3d.

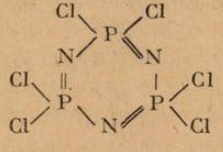


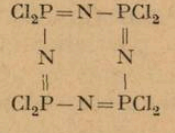
Probabil, din aceeaşi cauză, compuşii care conţin gruparea:



polimerizează numai pe socoteala uneia din dublele legături, întrucît astfel se realizează starea de hibridizare sp^3.

Unul din polimerii cei mai interesanţi ai fosforului cu azotul este clorura de polifosfonitril, care prezintă elasticitate mare din care cauză a şi căpătat denumirea de cauciuc anorganic. Se obţine la polimerizarea trimerului şi tetramerului ciclic al clorurii de fosfonitril, prin încălzire îndelungată la temperaturi cuprinse între 250° şi 350°C.





Experimental s-a constatat gradul înalt de stabilitate termică al sistemului ciclic P—N, egalitatea lungimii legăturilor din ciclu şi faptul că ele sînt mai scurte decît legătura simplă P—N. Aceste proprietăţi au condus pe D. P. Craig şi N. L. Paddock (12) la aplicarea teoriei orbitalilor moleculari pentru explicarea caracterului aromatic al acestor cicluri.

Se ştie că în chimia organică, numai ciclurile care au duble legături conjugate şi conţin $4n + 2$ electroni π au caracter aromatic, manifestat din punct de vedere structural prin configuraţia plană a ciclului şi egalizarea distanţelor interatomice C—C din ciclu. Între caracterul aromatic

al ciclurilor cu carbon și acela al ciclurilor fosfonitrilice există următoarea deosebire : în ciclurile cu carbon electronii π fac parte din orbitali p, deci se realizează o conjugare $p_\pi - p_\pi$. În acest caz suprapunerea orbitalilor p ascultă de regula lui Hückel și se realizează numai în cazul sextetului de electroni π. Atomul de fosfor în clorura de fosfonitril participă la legăturile duble din ciclu cu electroni π din orbitali d iar atomii de azot cu electroni π din orbitali p, realizîndu-se astfel o conjugare $d_\pi - p_\pi$. După cum rezultă din calculele mecanic-cuantice efectuate de Craig și Paddock pe baza teoriei orbitalilor moleculari, conjugarea $d_\pi - p_\pi$ se deosebește de conjugarea $p_\pi - p_\pi$ și anume caracterul aromatic nu este determinat de sextetul de electroni, ci se realizează și în cicluri cu opt electroni π sau chiar cicluri de 22 membri. Astfel se explică stabilitatea ciclului octaatomic $P_4N_4Cl_8$ și a compusului $(PNCl_2)_{11}$. De asemenea, acest tip de conjugare nu necesită configurația plană a ciclului căci simetria orbitalilor d permite suprapunerea lor și în acest caz.

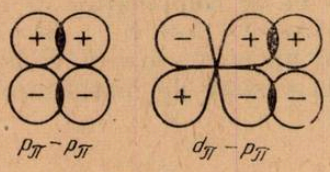


Fig. 3.

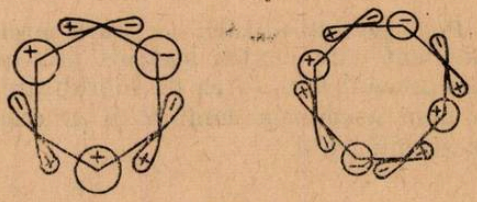


Fig. 4.

În fig. 3 se reprezintă schematic suprapunerea orbitalilor în cazurile $p_\pi - p_\pi$ și $d_\pi - p_\pi$ pentru cîte o singură pereche de atomi.

Fig. 4 redă conjugarea în trimerul și tetramerul fosfonitrilic.

În ciclurile fosfonitrilice, legăturile σ din ciclu pot fi privite ca legături formate prin suprapunerea orbitalilor hîbrizi sp^3 de la atomul de fosfor cu orbitalii sp^2 ai azotului. Rămîne pe fiecare atom de azot un electron care ocupă un orbital p_z și pe fiecare atom de fosfor un electron într-un orbital d. Craig și Paddock arată că delocalizarea electronilor în sistemul ciclic P—N poate avea loc prin combinarea liniară a orbitalilor d ai fosforului cu orbitalii p ai azotului. Simetria moleculară a acestei combinări a orbitalilor atomici este dată în fig. 5 (a).

Orbitalul 3d al fosforului este difuz și permite suprapunerea efectivă cu orbitalul 2p al azotului. În același timp orbitalul d devine suficient de compact pentru a participa la legături cu substituenți de electronegativitate mai mare, atașați la atomul de fosfor. Creșterea treptată a frecvenței P=N odată cu creșterea numărului de atomi de fluor care înlocuiesc clorul în $(PNCl_2)_3$ sugerează întărirea legăturilor din ciclu, odată cu creșterea electronegativității halogenului. Deoarece orbitalii d difuzi ai fosforului sînt ușor polarizați de către atomii din directa lor vecinătate și gradul de polarizare depinde de proprietățile direcționale ale orbitalilor d în raport cu atomii care-i înconjoară, se presupune că un orbital d va fi mai polarizat decît altul. Deci va exista o diferență în forma și energia orbitalilor d_{xz} și d_{yz} (a căror simetrie este favorabilă combinării cu orbitalul p_z al azotului). Craig ajunge la concluzia că schimbările care apar în integralele Coulomb și de rezonanță, indică că interacțiunile între orbitalul d_{xz} de pe fosfor și orbital p_z de pe atomii de azot adiacenți sînt mai importante decît interacțiunile corespunzătoare ale orbitalului d_{yz} (14),

În consecință, orbitalii d_{xz} au fost aleși arbitrar pentru a reprezenta orbitalii d orientați tangențial față de ciclu, iar orbitalii d_{yz} pe cei orientați radial. Rezultatele determinărilor recente de susceptibilitate magnetică, la cîțiva fosfonitrili ciclici, pledează în favoarea delocalizării orbitalului π peste întregul sistem ciclic fosfonitrilic.

Teoria legăturii lui Craig a fost criticată de Dewar și alții (15) și anume hotărîrea lui Craig de a neglija interacțiunile orbitalilor d_{yz} în legătura π este considerată nejustificată. Dewar consideră că sînt egale

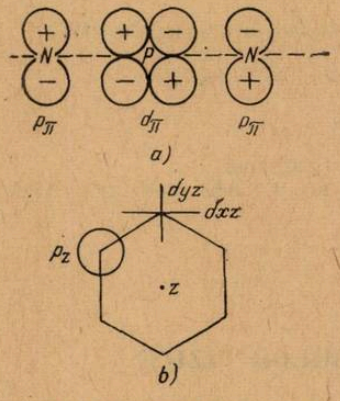


Fig. 5. (a) Simetria legăturii π — aromatice rezultată din suprapunerea orbitalilor *d* și *p*. (b) Convenția folosită de Craig (13) pentru orientarea orbitalilor *d* la fosfor și *p* la azot în trimerul clorofosfonitrilic.

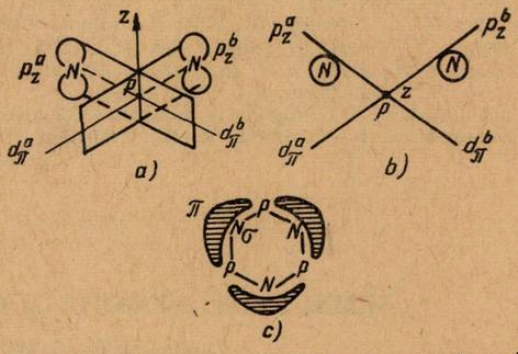


Fig. 6. (a, b) Relația orbitalilor ortogonali d_π^a și d_π^b cu orbitalii p_z ai azotului. (c) Model de legătură π-tricentrică pentru $Cl_6P_3N_3$.

electronegativitățile orbitalilor d_{yz} și d_{xz} care participă la legătura π, obținînd un model ce permite participarea egală a orbitalilor d_{yz} și d_{xz} în legătura π și interzice completa delocalizare peste sistemul ciclic. Dewar și colaboratorii săi înlocuiesc fiecare orbital d_{xz} și d_{yz} prin orbitali hibrizi d_π^a și d_π^b, formați prin combinarea lineară a orbitalilor d_{xz} și d_{yz}.

În fig. 6 se arată legătura spațială între orbitalii ortogonali d_π^a și d_π^b și orbitalii p_z ai azotului. Se pare că fiecare din acești orbitali se va suprapune cu orbitalii 2p ai unuia din cei doi atomi de azot adiacenți. Ca urmare se presupun legături tricentrice ca în fig. 6 (c) și o puternică stabilizare de rezonanță.

Diferența semnificativă între modelul legăturii π-tricentrice a lui Dewar și modelul aromatic al lui Craig, este întreruperea norului de electroni la fiecare atom de fosfor în modelul de legătură π-tricentrică, în opoziție cu un nor extins, în modelul aromatic. Deoarece conjugarea este întreruptă la fiecare atom de fosfor, nu este necesară planaritatea ciclului. Modelul legăturii π-tricentrice a fost criticat întrucît se consideră nerațională presupunerea ca electronegativitatea orbitalilor d să fie egală.

Combinațiile polimerice ale azotului cu fosforul prezintă importanță atît din punct de vedere teoretic, cît și din punct de vedere practic. Policlorura de fosfonitril $(-PCl_2=N-)_n$ este poate unicul polimer pur anorganic care se produce pe scară industrială. El este un elastomer cu o mare rezistență termică, dar insuficient de stabil la acțiunea apei.

BIBLIOGRAFIE

(1) *Hunter D. N.*, Inorganic Polymers, New York Wiley, 1963.
(2) *Korşak V. V., Mozgova K. K.*, Uspehi Himii, 28, 7, 1959.
(3) *William R.*, Dunnavent, Plastic Design Process, 6, 6, 14, 1966.
(4) *Haiduc I.*, Introducere în Chimia Ciclurilor Anorganice, Edit. Acad. R.P.R., Bucureşti, 1960.
(5) *Andrianov K. A., Haiduc I., Hananaşvili L. M.*, Uspehi Himii, 34, 1, 27, 1965.
(6) *Pauling L.*, The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals, Third Edition, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.
(7) *Stone F. G. A., Graham W. A. G.*, Inorganic Polymers, Academic Press, New-York, London, 1962.
(8) *Lappert M. F., Leigh G. I.*, Developments in Inorganic Polymer Chemistry, 1962.
(9) *Thilo E.*, Pure Appl. Chem., 10, 4, 527, 1965.
(10) *Vetter H. J., Strametz. H., Noth H., Angew. Chem.*, 75, 417, 1963.
(11) *Korşak V. V.* ş.a., *J. Polymer* Sci. A 3, 2425, 1965.
(12) *Craig D. P., Paddock N. L.*, Nature, 181, 1052, 1958.
(13) *Craig D. P., J. Chem.* Soc., 997, 1959.
(14) *Schnulbach C. D.*, Progress in Inorganic Chemistry, 4, 275, 1962.
(15) *Dewar M. J. S., Lucken E. A. C., Whitchead M. A. W.*, J. Chem. Soc., 2423, 1960.

„SEMNUL" ŞI „SENSUL" MĂRIMILOR FIZICE

Lector *OTTO F. ACZEL*
Universitatea din Timişoara

Multe din mărimile fizice importante impun folosirea noţiunilor de „semn" sau „sens". Se constată însă uneori în rîndul elevilor şi studenţilor o lipsă de claritate în înţelegerea corectă a acestor noţiuni şi a deosebirilor dintre ele, accentuată încă de asemănarea pronunţării în limba română a celor două cuvinte. Scopul articolului de faţă este, de a preciza unele probleme în legătură cu „semnul" şi „sensul" mărimilor fizice.

Deoarece ataşarea acestor noţiuni de mărimile fizice corespunzătoare este în funcţie de caracterul acestora, este util să facem la început o clasificare a lor.

Există mărimi fizice, pentru a căror cunoaştere deplină ajunge un număr pozitiv [2]), cum ar fi timpul, masa, capacitatea electrică, indicele de refracţie etc.

La alte mărimi se ataşează valorii numerice prin convenţie şi un semn algebric, ca în cazul sarcinii electrice, a cantităţii de căldură, a convergenţei lentilelor, a proiecţiei unui vector pe o axă etc.

Mărimile din aceste două categorii poartă numele de mărimi scalare.

Dar mai întîlnim numeroase mărimi orientate, pentru a căror cunoaştere completă în afara valorii numerice (pozitive) — modulul — mai este necesară cunoaşterea direcţiei şi a sensului lor. Dacă aceste mărimi se pot compune cu regula paralelogramului, ele poartă numele de mărimi vectoriale. Exemple : viteza, forţa, intensitatea cîmpului electric şi magnetic etc.

Se întîmplă uneori, ca o mărime, pe lîngă valoarea sa numerică să se bucure de proprietatea de a putea fi adunată cu regula paralelogramului, fără ca ea să fie orientată (fără direcţie). Asemenea mărimi nu

*) Urmat de unitatea de măsură. (Această observaţie se referă şi la cele ce urmează)

sînt vectoriale. Exemplul caracteristic acestei situații îl constituie amplitudinile unor mărimi oscilatorii armonic, defazate, cum ar fi amplitudinile (sau valorile efective) de tensiune și de intensitate la curentul alternativ. Acestea, deși mărimi scalare, se pot aduna cu regula paralelogramului.

În sfîrșit, putem semnala și mărimile fizice care posedă o valoare numerică, direcție și sens, dar nu se supun regulii paralelogramului. Nici aceste mărimi nu sînt vectoriale. Ca exemplu vom cita unghiul de rotație

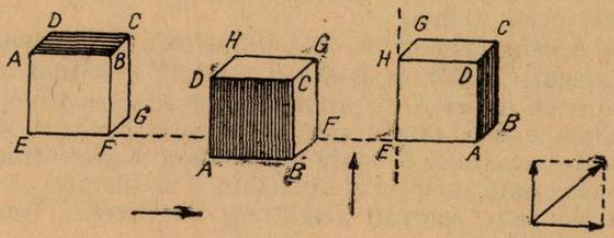


Fig. 1

al unui solid. Valoarea numerică în acest caz îl constituie mărimea unghiului de rotație. Direcția poate fi adoptată în mod convențional ca fiind direcția axei de rotație, iar sensul poate fi stabilit tot prin convenție în funcție de sensul de rotație, de pildă cu regula burghiului.

Pentru a arăta că totuși mărimea astfel definită nu este un vector, vom arăta că nu se poate aplica aici regula paralelogramului, apelînd la un exemplu cu un cub, care execută mișcări de rotație (fig. 1). În prima poziție cubul este cu fața hașurară $ABCD$ îndreptată în sus. O rotație în jurul laturii EF cu 90° l-ar aduce în poziția a doua, cu fața $ABCD$ spre cititor. Din această poziție se efectuiază o altă rotație, tot cu 90° în jurul laturii EH, obținîndu-se poziția finală, cu fața $ABCD$ spre dreapta.

Cu convențiile de mai sus și în ipoteza că unghiurile de rotație ar fi mărimi vectoriale, am obține diagonala paralelogramului, care trece prin E și B din prima poziție. Aceasta ar însemna că rotația rezultantă ar trebui să aibă loc în jurul lui EB, cu E și B fixe. Cum însă B și-a schimbat în realitate locul (vezi ultima poziție), regula nu poate fi aplicată. Imposibilitatea aplicării regulei paralelogramului mai decurge și din faptul că, inversînd succesiunea compunerii, se obține un alt rezultat, o altă poziție finală. Or, una din proprietățile de bază ale adunării vectoriale este comutativitatea ei.

Totuși, regula paralelogramului se poate aplica și la rotații, dacă unghiurile sînt infinit mici. De aici decurge aplicabilitatea ei la viteze unghiulare, care sînt mărimi vectoriale.

Din cele expuse rezultă că noțiunea de „sens" se atribuie mărimilor vectoriale. Este adevărat că se vorbește de „sensul curentului", sau „sensul de rotație" etc, dar aici nu e vorba de vreo mărime fizică, ci de un proces fizic, un fenomen. În primul caz mărimea ce caracterizează curentul este intensitatea sa, iar în al doilea unghiul de rotație, ambele mărimi scalare, afectate de un „semn".

În ceea ce privește exprimarea „sensul pozitiv (negativ) al axei Ox", ea trebuie înțeleasă în felul următor: așa numitul „sens pozitiv" ne indică acea regiune față de origine, în care abscisele sînt pozitive și nu trebuie confundat cu noți uneade„sens" al unui vector.

Noțiunea de „semn" este caracteristică mărimilor scalare. În schimb nu există vectori pozitivi sau negativi. Cu toate acestea se întîlnește frecvent simbolul unui vector însoțit de un semn algebric. Acesta are însă o semnificație de operație (adunare sau scădere). Scrierea $\vec{a} = -\vec{b}$ nu înseamnă că cei doi vectori au „semne" contrare, ci că, subînțelegîndu-se scrierea $\vec{a} + \vec{b} = 0$, ei sînt astfel orientați, ca rezultanta lor să fie zero, adică au „sensuri" opuse. Pentru a întări cele afirmate, e suficient să presupunem doi vectori necoliniari pentru care alegerea vreunui semn este lipsită de orice temei.

Cu toate acestea uneori se întrebuințează și exprimarea „vector pozitiv" sau „negativ", dar ea poate fi tolerată eventual numai atunci, cînd toți vectorii ce intervin în problemă, au aceeași direcție. Astfel, la mișcarea rectilinie se vorbește despre accelerație pozitivă sau negativă. În măsura, în care această exprimare nu se referă la proiecțiile accelerației, ea ar putea fi acceptată doar ca simbolizînd o accelerație de același sens (pozitivă) sau de sens contrar (negativă) cu viteza. Vom mai reveni asupra acestei chestiuni.

Operațiile cu mărimile vectoriale sînt mult ușurate prin descompunerea lor în componente, care sînt de asemenea vectori. Dar atunci, cînd o problemă se studiază într-un sistem de axe de coordonate, este foarte avantajoasă proiectarea vectorilor pe axe (fig. 2). Această proiectare se efectuează astfel: din abscisa (ordonata, cota) proiecției extremității se scade abscisă (ordonata, cota) proecției originii vectorului. Cum abscisele sînt mărimi scalare, din definiția de mai sus rezultă că p r o i e c ț i a unui vector pe o axă este o mărime s c a l a r ă, putînd fi pozitivă sau negativă. În fig. 2:

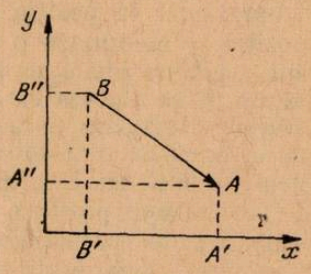


Fig. 2

— proiecția vectorului $\overrightarrow{AB}$ pe axa Ox: $OA' - OB' > 0$

— proiecția vectorului $\overrightarrow{AB}$ pe axa Oy: $OA'' - OB'' < 0$

Se vede ușor că proiecția unui vector pe o axă este pozitivă (negativă), dacă el face cu acea axă un unghi ascuțit (obtuz).

Iată că, pe cînd componenta unui vector este tot un vector și are un „sens", proiecția lui pe o axă este o mărime scalară și are un „semn".

Atragem atenția asupra deosebirii dintre modulul unui vector și proiecția lui pe o axă paralelă cu el. Această proiecție este egală în valoare absolută cu modulul vectorului, dar egalitatea se datorește doar alegerii particulare a direcției axei, paralelă cu vectorul și nu mai este adevărată într-un caz arbitrar. Modulul unui vector este întotdeauna pozitiv, pe cînd proiecția lui poate fi pozitivă sau negativă.

Observațiile de mai sus înlesnesc considerabil înțelegerea scrierii unor formule cu mărimi scalare, dar care derivă prin proeictare din mărimi vectoriale. Să analizăm trei exemple.

1) Legea mișcării în aruncarea pe verticală a unui punct material este scrisă de multe ori astfel :

$$s = v_0 t \pm \frac{gt^2}{2}$$

unde semnele $\pm$ se referă la aruncarea în jos, respectiv în sus, spunîndu-se că accelerația este „pozitivă" sau „negativă". Ultima exprimare nu este adecvată, deoarece, accelerația este o mărime vectorială și ca atare are un „sens", nu un „semn". Confuzia poate fi ușor înlăturată, dacă scriem relația sub forma vectorială (corectă),

$$\vec{s} = \vec{v}_0 t + \vec{g}\frac{t^2}{2} \qquad (1)$$

conținînd numai semnul $+$.

Sub această formă ea este generală, valabilă atît pentru mișcarea accelerată, cît și pentru cea încetinită. Trebuie să mai adăugăm că $\vec{s}$ este vectorul, a cărui extremitate coincide în fiecare moment cu mobilul punctiform și care își are originea în punctul, în care se afla mobilul în momentul inițial ($t = 0$). El se numește vector de poziție.

Modulul lui $\vec{s}$ nu coincide întotdeauna cu distanța efectiv parcursă de mobil. Într-adevăr, la aruncarea în sus mobilul trece prin fiecare punct de două ori, odată la urcare și odată la coborîre și în ambele cazuri $\vec{s}$ este același, deși la coborîre mobilul a străbătut pînă la punctul dat un drum mai lung decît la urcare. În particular, cînd $\vec{s}=0$ mobilul pornește și drumul parcurs este încă zero, dar cînd la coborîre el ajunge din nou în punctul de plecare, drumul parcurs este dublul înălțimii maxime, deși din nou $\vec{s}=0$. Deci $\vec{s}$ caracterizează poziția mobilului și nu distanța parcursă.

Să proiectăm legea mișcării în cazul aruncării în sus pe o axă verticală orientată tot în sus (fig. 3). Obținem

$$s = v_0 t - \frac{gt^2}{2} \qquad (2)$$

Dacă axa ar fi fost orientată în jos am fi obținut

$$s = -v_0 t + \frac{gt^2}{2} \qquad (3)$$

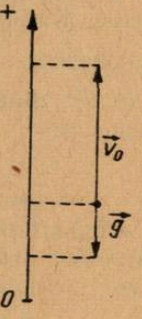


Fig. 3

Menționăm că în aceste formule explicitarea semnelor în membrul al doilea impune înlocuirea lui v_0 și g cu valori absolute. În același timp însă s figurează ca o necunoscută, a cărei semn va fi determinat de membrul al doilea.

Din (2) și (3) se vede clar că nu poate fi vorba despre o accelerație pozitivă sau negativă, ambele formule descriu aceeași mișcare și semnul lui g depinde de alegerea axei. Esențial însă este s e n s u l o p u s a l v e c t o r i l o r $\vec{v}_0$ și $\vec{g}$, ceea ce se reflectă la scrierea scalară

prin semnele contrare ale proiecțiilor lor, indiferent dacă semnul minus apare în fața lui v_0 sau a lui g.

În legătură cu discuțiile de mai sus este util să ridicăm și problema formulei

$$\vec{a} = \frac{\vec{v} - \vec{v}_0}{t} \tag{4}$$

care de multe ori se scrie la mișcarea rectilinie în mod simplificat,

$$a = \frac{v - v_0}{t} \tag{5}$$

Ultima scriere, în care v și v_0 sînt valori absolute este în fond proiectarea relației (4) pe o axă orientată în sensul vitezelor. Bazat pe (5), se obișnuiește să se spună că accelerația este pozitivă dacă viteza crește și este negativă, dacă aceasta scade. Consecința nefavorabilă a unei astfel de exprimări rezultă îndată ce ne hotărîm să proiectăm relația (4) pe o axă cu sensul ei pozitiv invers decît cel al vitezelor. Dacă acum modulele vitezelor cresc, totuși vom obține o accelerație „negativă", deci rezultate contradictorii. Iată deci că afirmațiile bazate pe formula (5) referitoare la accelerații „pozitive" sau „negative" cer o anumită prudență. Ceea ce de regulă nu se accentuează și întotdeauna se presupune subînțeles, este proiectarea pe o axă orientată în sensul vitezelor și nu invers. În fond, proiecția accelerației poate fi pozitivă sau negativă.

Mai există posibilitatea ca în (5), v și v_0 să fie interpretate chiar prin definiție valori absolute. Dar „a" poate rezulta în această alternativă atît pozitiv, cît și negativ, deci nu mai poate fi vorba în general de o valoare absolută a ei. În acest fel în (5) se introduce o anumită neomogenitate, care s-ar omite simplu, dacă formula s-ar interpreta în adevăratul ei înțeles, adică rezultînd dintr-o proiectare.

2) Foarte utilă se dovedește metoda proiectării la rezolvarea concretă a unor probleme de conservare a impulsului. În cazul a două puncte materiale de mase m_1 și m_2, care au la un moment vitezele $\vec{v}_1'$ și $\vec{v}_2'$ și la un alt moment, de exemplu după ciocnirea lor, vitezele $\vec{v}_1$ și $\vec{v}_2$, legea se scrie :

$$m_1\vec{v}_1' + m_2\vec{v}_2' = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2 \tag{6}$$

Accentuăm că aici avem sume vectoriale și în general omiterea simbolului de vector nu este permisă. Vitezele inițiale pot avea evident orice direcție. Dacă ele au aceeași direcție, atunci și vitezele finale vor avea această direcție și proiectarea conduce la o relație scalară, în

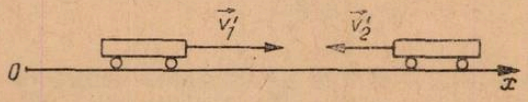


Fig. 4

care semnele algebrice depind de natura problemei. Dacă de pildă două vagoane se mișcă la început unul spre celălalt (fig. 4) și după ciocnire își schimbă fiecare sensul vitezei, atunci proiectarea pe axa Ox a legii (6) conduce la

$$m_1v_1' - m_2v_2' = -m_1v_1 + m_2v_2 \tag{7}$$

(în care prin explicitarea semnelor v_1', v_2', v_1 și v_2 sînt valori absolute). Scrierea vectorială a relației (7) este eronată.

3) Un alt exemplu important îl constituie cazul momentelor forțelor.

Momentul unei forțe față de un p u n c t este o mărime vectorială, avînd ca modul produsul dintre modulul forței și distanța ei la punct. măsurată pe perpendiculara coborîtă din punct pe suportul forței (fig. 5). Direcția momentului este perpendiculară pe planul format de dreapta suport a forței și de punct, iar sensul lui se stabilește cu regula burghiului. Din aceste definiții rezultă :

$$|\vec{M}_0| = F \cdot \mathrm{d} = F \cdot OA \cdot \sin \alpha. \tag{8}$$

Momentul unei forțe față de o a x ă este proiecția pe aceea axă a momentului forței față de un punct arbitrar de pe axă. Se poate demonstra că, oricare ar fi punctul de pe axă, față de care se exprimă momentul, proiecția lui pe axă este aceeași.

Din definiția momentului unei forțe față de o axă rezultă că el este o mărime scalară. După cum unghiul format de vector și de axă ($<180°$) este ascuțit sau obtuz, momentul este pozitiv sau negativ.

Iată deci că momentul unei forțe față de un p u n c t este un v e c t o r și posedă un s e n s, pe cînd cel față de o a x ă este un s c a l a r și posedă un s e m n.

De ce totuși în manuale nu se face distincția necesară? Răspunsul trebuie căutat în simplitatea relativă a problemelor ce se rezolvă la nivelul învățămîntului mediu (ceea ce nu trebuie interpretat ca un asentiment al autorului acestui articol pentru situația existentă). Un exemplu ne va lămuri în această privință.

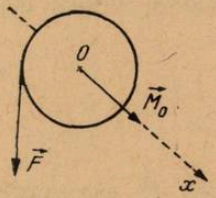


Fig. 6

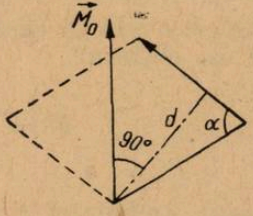


Fig. 5

Să aplicăm unui scripete fix prin intermediul firului o forță $\vec{F}$ (fig. 6). Momentul ei față de punctul 0, prin care trece axa scripetelui, este un vector $\vec{M}_0$ avînd direcția axei scripetelui. Modulul lui $\vec{M}_0$ este :

$$|\vec{M}_0| = F \cdot R, \tag{9}$$

unde R este raza scripetelui.

Dacă proiectăm vectorul $\vec{M}_0$ pe axa Ox, coincizînd ca direcție cu axa scripetelui, obținem valoarea absolută a proiecției egală cu $F \cdot R$. Alegînd deci în mod convenabil punctul și axa față de care se calculează momentul

forței, se poate ajunge la egalitatea dintre modulul momentului forței față de un punct și valoarea absolută a momentului ei față de axă. Cum în rezolvarea acestor probleme momentele forțelor față de un punct sînt de obicei coliniare, însumarea lor (la studiul echilibrului de pildă) se face oarecum în mod automat prin recurgerea la însumarea algebrică a proiecțiilor lor, adică a momentelor față de o axă.

Avînd în vedere cele expuse mai sus, se impune [o cercetare și a diferitelor forme, sub care se întîlnește legea atracției universale. Expresia vectorială a acestei legi este :

$$\vec{F} = -k\frac{Mm}{r^3}\vec{r} \tag{10}$$

S-a făcut ipoteza că $\vec{F}$ este forța, cu care punctul A (fig. 7) este atras de către punctul din originea O (și nu invers). Aici $\vec{r}$ este vectorul de

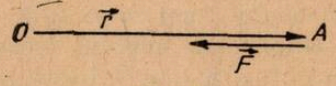


Fig. 7

poziție al punctului A, avînd originea sa în originea sistemului de referință și extremitatea în punctul studiat A. Se observă că semnul minus din lege este condiționat de :

— alegerea originii într-unul din puncte (O) și

— convenția ca $\vec{F}$ să reprezinte forța aplicată celuilalt punct A care nu se află în origine.

Aceste convenții se admit în general în scrierea unor relații vectoriale de genul celei de mai sus.

Dacă alegem o axă Or cu sensul ei pozitiv indicat de $\vec{r}$ și proiectăm legea (10) pe ea, obținem

$$F_r = -k\frac{Mm}{r^2} \tag{11}$$

Indicele r atașat simbolului F înseamnă că F_r este proiecția lui $\vec{F}$ pe axa Or.

Dacă axa aleasă de noi pentru proiectare ar fi fost arbitrară și o însemnam cu Ox, obțineam :

$$F_x = -k\frac{Mm}{r^2}\cos\alpha \tag{12}$$

unde α este unghiul dintre $\vec{r}$ și axa Ox. În particular, pentru $\alpha = 180°$ găsim :

$$F = k\frac{Mm}{r^2} \tag{13}$$

expresie, care coincide cu cea a modulului forței gravitaționale.

Se vede numaidecît că este preferabilă formularea vectorială (10), sau exprimarea modulului, decît de pildă (11), care impune convenţii suplimentare.

Raţionamente analoge se pot extinde şi asupra legii lui Coulomb sau legii lui Hooke. De aceea sînt foarte bine venite precizările din manualul de fizică pentru clasa a XI-a, liceu, secţia reală (*N. Hangea, A. Negulescu N. Stănescu*, 1967, pag. 8—9) şi din cel pentru clasa a X-a, liceu, secţia reală (*N. Hangea, I. Petrea, C. Vieroşanu*, 1966 ,pag. 51—53), care aduc faţă de manualele precedente îmbunătăţirile cuvenite, ridicînd prin aceasta nivelul ştiinţific al conţinutului lor.

Să ne oprim acum asupra legii inducţiei,

$$e = -\frac{\Delta\Phi}{\Delta t} \qquad (14)$$

în care semnul minus ne oferă un prilej de noi discuţii. Precizarea pe care dorim s-o facem în primul rînd este deosebirea calitativă dintre această lege şi grupul legilor comentate anterior şi scrise sub formă scalară : (2), (3), (5), (7), (11), (12), (13). În (14) apar exclusiv mărimi scalare care nu sînt proiecţii de vectori, pe cînd celelalte exprimă fie proiecţia, fie modulul unui vector. La (14) semnul minus este conţinut în lege, la celelalte semnul algebric este determinat prin proiectare şi e condiţionat de alegerea sensului pozitiv al axei.

Este adevărat că şi în legea inducţiei semnul minus are o origine convenţională, dar convenţia adoptată aici este unică şi obligatorie, alegerea ei nefiind lăsată la aprecierea celui ce o aplică.

Pentru înţelegerea justă a legii inducţiei vom porni chiar de la definiţia fluxului de inducţie magnetică. Să alegem o suprafaţă plană de arie S, străbătută de liniile de forţă ale unui cîmp magnetic omogen de inducţie $\vec{B}$ (fig. 8). Prin definiţie, fluxul este

$$\Phi = BS\cos\alpha \qquad (15)$$

unde α este unghiul dintre vectorul $\vec{B}$ şi normala la suprafaţă. Sensu pozitiv al normalei poate fi ales evident în două feluri, dar pentru simplificare îl vom lua întotdeauna în aşa fel, ca α să fie ascuţit, (ceea ce însă nu este posibil întotdeauna în cazul suprafeţelor oarecare, a cîmpurilor neomogene sau a suprafeţelor ce se rotesc etc.). Cu această specificare, fluxul va fi în cele ce urmează o mărime scalară pozitivă (el nu are „sens", ci „semn"!).

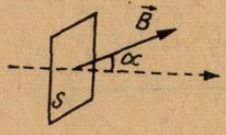


Fig. 8

Pentru explicarea semnului minus din legea inducţiei presupunem cunoscută experienţa descrisă în manual, cu inelul de aluminiu. Vom considera un circuit închis, aproximativ plan (de exemplu inelul de aluminiu sau un conductor sub formă de spiră), plasat într-un cîmp magnetic aproximativ omogen, cu inducţia magnetică $\vec{B}$, pe care o descompunem

într-o componentă normală la planul conductorului, $\vec{B}_n$ şi alta conţinută în acest plan. Aplicînd regula burghiului astfel ca el să înainteze în sensul lui $\vec{B}_n$, vom defini în conductor un sens de parcurs pozitiv (fig. 9). Curenţii care circulă în sensul pozitiv, vor fi pozitivi, iar tensiunea electromotoare corespunzătoare tot pozitivă.

Cu această convenţie, semnul minus din legea inducţiei va reflecta în mod just regula lui Lenz. Într-adevăr :

1. Dacă fluxul creşte ($\Delta\Phi > 0$), găsim pe cale experimentală (experienţa cu inelul) că $i < 0$, deci $e < 0$, tocmai ceea ce trebuie să indice semnul minus din legea inducţiei.

2. Dacă fluxul scade ($\Delta\Phi < 0$), găsim $i > 0$, deci $e > 0$, din nou în concordanţă cu legea.

Ne mai rămîne să analizăm semnul *t.e.m.* induse într-un conductor liniar MN de lungime l, care se deplasează cu viteza $\vec{v}$ perpendiculară pe conductor într-un cîmp magnetic de inducţie $\vec{B}$ (fig. 10). Direcţiile lui $\vec{B}$ şi $\vec{v}$ formează un unghi ($\alpha \leqslant 90°$). Considerînd capetele conductorului deplasabile prin alunecare peste doi conductori ficşi care închid circuitul, putem aplica legea inducţiei şi găsim :

$$e = -Bvl \sin \alpha = -B_n v l. \qquad (16)$$

Dacă circuitul nu este închis, adică din circuitul din fig. 10 nu rămîne decît conductorul MN, *t.e.m.* ia naştere ca înainte (vezi interpretarea electronică a inducţiei electromagnetice), fără însă a mai da naştere la un curent. Ce semnificaţie are în această situaţie semnul minus din (16), cînd nu mai putem judeca asupra lui $\Delta\Phi$, decît cu construcţii auxiliare, cu circuite şi suprafeţe imaginate? Semnul algebric dintr-o formulă trebuie să poată fi pus în legătură directă cu înseşi mărimile din aceea formulă, fără a face apel la alte formule, din care ea derivă. De aceea se poate proceda în mod direct astfel.

Pe conductorul MN se stabileşte prin convenţie un sens pozitiv cu ajutorul regulei burghiului, rotit de la $\vec{B}_n$ spre $\vec{v}$ (fig. 11), după care

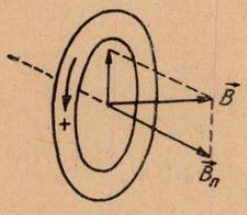


Fig. 9

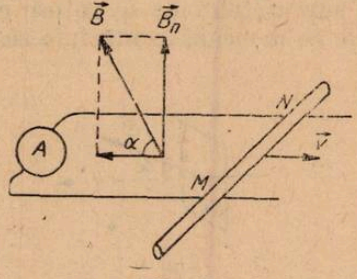


Fig. 10

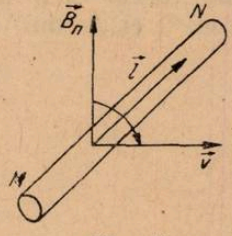


Fig. 11

vom orienta vectorul $\vec{l}$. Un curent care ar circula în sensul indicat de $\vec{l}$ ar fi pozitiv, deci şi *t.e.m.* corespunzătoare tot pozitivă (chiar dacă curentul nu ar mai lua naştere). În felul acesta semnul minus din (16) indică, în limitele convenţiei de mai sus, întotdeauna o *t.e.m.* indusă negativă.

Considerăm însă mai operativ procedeul de a scrie numai valoarea absolută a *t.e.m.* :

$$e = B_n v l$$

cu aplicarea concomitentă a regulii mîinii drepte.

În raţionamentele de mai sus s-au folosit notaţiile $\Delta\Phi$ şi Δt, arătîndu-se că la $\Delta t > 0$ putem avea, fie $\Delta\Phi > 0$, fie $\Delta\Phi < 0$. Simbolul Δ precum şi inegalităţile ne obligă însă la clarificarea unor probleme legate de folosirea lor în general. Simbolul Δ, ataşat unei mărimi scalare variabile indică, după cum se ştie, variaţia acestei mărimi. Ceea ce trebuie accentuat, este înţelesul cuvîntului „variaţie".

Procesele fizice se desfăşoară în spaţiu şi timp. Orice schimbare a unei mărimi este legată de o durată, care începe cu momentul iniţial şi se termină cu cel final, mărimea avînd o valoare iniţială şi una finală Semnul Δ impune operaţia, conform căreia întotdeauna valoarea iniţială este scăzută din cea finală şi nu invers. De aici rezultă, că la creşterea mărimii x (x_1 iniţial, x_2 final), avem :

$$\Delta x = x_2 - x_1 > 0,$$

iar la valori descrescătoare :

$$\Delta x = x_2 - x_1 < 0.$$

Iată deci că variaţiile unei mărimi pot fi pozitive sau negative, au deci un „semn", indiferent de semnul mărimilor înseşi. Dacă o mărime este întotdeauna pozitivă, variaţia ei poate fi totuşi pozitivă sau negativă. Masa unui avion cu reacţie este pozitivă, dar variaţia masei sale este negativă. Temperatura gheţii la presiune normală este negativă în scara Celsius, dar crescînd, variaţia ei va fi pozitivă.

„Semnul" algebric al variaţiei unei mărimi scalare indică deci „sensul" de variaţie al acestei mărimi, semnul + corespunzînd unei creşteri şi — unei descreşteri.

Simbolul Δ aplicat unui vector înseamnă o diferenţă vectorială rezultatul operaţiei fiind tot un vector, căruia nu i se asociază nici un semn algebric.

Din exemplele discutate mai sus putem să ne formăm convingerea că pentru un studiu riguros al fenomenelor fizice este necesară cunoaşterea exactă a semnificaţiei noţiunilor de „semn" şi „sens". Cele cîteva probleme concrete abordate, desigur că nu epuizează tema, dar indică unele direcţii, spre care trebuie orientată mai mult atenţia în predarea fizicii, în special în învăţămîntul mediu.

BIBLIOGRAFIE

Aczel O., Momentele forţelor, Revista de fizică şi chimie, Seria A, Nr. 5, 1966.

Aczel O., Mecanică—acustică—căldură, Partea I, (Curs), Litografia Inst. de medicină, Timişoara, 1964.

Friş, S. E. şi *Timoreva, A. V.*, Curs de fizică generală, Vol. 1 şi Vol. 2, Editura tehnică, 1954, 1955.

Grimsehl, Lehrbuch der Phisik, Vol. 1 şi Vol. 2, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1957, 1959.

Ionescu, Th., V., Electricitatea, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1961.

Papalexi, N. D. Curs de fizică, Vol. 1, Editura tehnică, 1951.

Plăcinţeanu, I. I. Mecanica vectorială şi analitică, Editura tehnică, Bucureşti, 1958.

Tamm, I. E. Bazele teoriei electricităţii, Editura tehnică, 1952.

Vâlcovici, V., S. Bălan, R. Voinea, Mecanica teoretică, Editura tehnică, Bucureşti, 1963.

UNELE CONSIDERAŢIUNI ASUPRA CONSTRUCŢIEI DE LUNETE

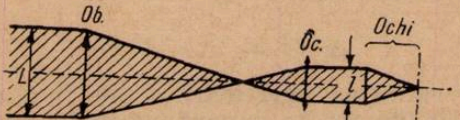
R. HEGEDÜS Timişoara

Se constată des că la construcţia de lunete în scopuri de laborator, de teren, sau astronomie, se întîmpină dificultăţi. De multe ori lunetele construite de amatori au grosisment cu mult mai mare decît ar corespunde puterii lor de separare, deci au toate dezavantajele grosismentului mare, fără avantajele acestuia. Tot aşa de des se pot auzi aprecieri naive ale calităţilor unei lunete numai pe baza grosismentului ei, fără să se observe că grosismentul mare este inutil fără o putere separatoare corespunzătoare. În aceste probleme doreşte articolul de faţă să vină în ajutorul celor interesaţi.

Lărgimea fasciculului emergent

Ne limităm la lunete puse la punct pentru infinit. Consideraţiunile rămîn însă valabile şi în cazul punerii la punct pentru distanţe mai mici.

Pe baza schiţei alăturate avem relaţiile cunoscute :



$$G = \frac{f_{ob}}{f_{oc}} = \frac{L}{l}$$

Menţionăm că diametrul fasciculului emergent, l, nu este diametrul ocularului. De aici o primă întrebare : cît trebuie să fie acest l?

Pupila ochiului omenesc îşi variază diametrul între 2 mm şi 7—8 mm, adaptîndu-se automat după cerinţele luminozităţii. În cazul lunetelor de laborator (vizoare etc.) se pune de obicei $l = 2$ mm. Luminozitatea necesară se asigură prin iluminare potrivită.

Grosismentul în cazul unui obiectiv de diametru L este :

$$G_n = \frac{L_{(mm)}}{2}$$

şi se numeşte „grosisment normal".

La alte lunete este bine să atribuim rol reglării automate a luminozităţii, prin varierea diametrului pupilei. Facem ca fasciculul emergent să fie mai larg, lăsînd ca prin pupila ochiului nostru să cadă pe retină cantitatea necesară de lumină. Pentru a nu exagera în acest sens se ia de exemplu : $l = 5$ mm. Grosismentul acestei lunete va fi deci :

$$G = \frac{L}{5} = \frac{G_n}{2{,}5}$$

Punînd problema invers, adică căutînd un obiectiv potrivit pentru a construi o lunetă cu grosisment prescris, vom cere ca diametrul acestuia să fie :

$$L = 2G_n \text{ sau : } L = 5G$$

după cum este, sau nu, necesar ca pupila ochiului să joace rol de regulator de intensitate.

Obiectivul găsit va trebui completat cu un ocular de distanță focală :

$$f_{oc} = \frac{f_{ob}}{G}$$

Pe oculare, de obicei, se indică grosismentul lor privindu-le ca lupă, adică :

$$g = \frac{d}{f_{oc}}$$

Aici $d = 250$ mm este distanța minimă de viziune clară.

Grosismentul ocularului necesar este deci :

$$g = \frac{250\,G}{f_{ob}}$$

Desigur, în general, nu vom găsi ocular chiar cu acest grosisment; din seria de oculare care ne stă la dispoziție (de exemplu,oculare IOR de microscop cu grosismente de $7\times10\times15\times20\times$ etc.) vom alege pe acela, care are grosismentul cel mai apropiat de cel dorit.

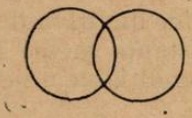
Puterea separatoare limitată de difracție

Imaginea unui punct, dată chiar de o lentilă ideală, este un mic disc (al lui Airy), care este de fapt maximul central al unei figuri de difracție, produse de montura lentilei.

Raza petei în planul focal al obiectivului cu distanța focală f_{ob} și cu diametrul L este :

$$r = \frac{1{,}2\ \lambda}{L} f_{ob}$$

Două puncte apropiate ale obiectului vor avea ca imagini două discuri Airy, în general, parțial suprapuse. Se pune problema, dacă aceste discuri se pot distinge sau nu. Un criteriu simplu este acela, că cele două discuri se pot distinge (principial) dacă centrul unuia este în exteriorul



celuilalt, adică dacă distanța centrelor imaginilor punctelor este mai mare decît raza petei de difracție. Se spune deci că un obiectiv „ideal" de diametru L separă punctele ale căror imagini în planul focal se află la distanță mai mare una de alta decît r.

Imaginea dată de obiectiv o privim prin ocular, mărită de g ori. Distanța minimă în imaginea dată de lunetă, între puncte „separate" de obiectiv, este :

$$gr = \frac{1{,}2\cdot\lambda}{L} f_{ob}\ g = \frac{1{,}2\cdot\lambda}{L} f_{ob} \frac{d}{f_{oc}} = \frac{G}{L} 1{,}2\ d$$

Lucrînd cu lumină albă, se obișnuiește de a face calculul pentru $\lambda = 5{,}55 \cdot 10^{-4}$ mm, pentru care sensibilitatea ochiului este maximă. Avem :

$$gr = 0{,}166 \frac{G}{L}$$

Să presupunem pentru simplicitate, că aducem această imagine la distanța d de ochiul nostru (menționăm că lăsînd imaginea la infinit, am obține același rezultat final).

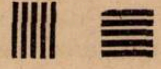
Dacă luneta ar fi judicios construită, atunci distanța gr de mai sus ar trebui să coincidă cu distanța minimă dintre două puncte pe care ochiul le poate separa. Într-adevăr, dacă ochiul nu ar putea separa cele două puncte separate de lunetă, adică de obiectivul lunetei, atunci ar însemna că nu putem exploata calitățile obiectivului, iar dacă ochiul ar separa mai mult, atunci am vedea detalii ale imaginii intermediare, care însă nu au nimic comun cu detaliile obiectului, ci sînt figuri de difracție prin obiectiv.

Pentru a o putea egala cu gr, vom analiza distanța minimă dintre două puncte, care se pot vedea distincte cu ochiul liber.

Puterea separatoare a ochiului

În calcule referitoare la instrumente optice se consideră (ca o valoare standard) că ochiul omenesc separă puncte, ale căror distanță se vede sub unghiul de 1′ adică $\frac{1}{57.60} = \frac{1}{3500}$ radiani. Aceasta ar însemna că „ochiul standard" ar separa puncte situate la 1 mm între ele, privite de la distanța de 3,5m, sau privite de la 250 mm, puncte situate la 0,07 mm unul de altul.

Puterea separatoare a ochiului nostru o putem determina cu suficientă aproximație prin următoarea metodă simplă : privim o figură care constă din două pătrățele de linii paralele de grosimea 1 mm și cu



distanța de 1 mm între ele, liniile din primul pătrățel fiind trasate vertical, iar în al doilea orizontal. Distanța medie între puncte negre și puncte albe, ale căror separare este condiția de a ne da seama de direcția liniilor, este de 1 mm.

Distanța de la care reușim să vedem liniile este în general mai mare decît 3,5 m (aproximativ 5 m), deci valoarea standard de mai sus este destul de „modestă".

Puterea separatoare a ochiului e determinată de densitatea terminațiilor de nervi vizuali pe retină. Această delimitare a puterii separatoare coincide aproximativ cu cea, determinată de difracție la o deschidere a pupilei, de diametru egal cu 2 mm. Cum diametrul pupilei este socotit ca cel puțin egal cu 2 mm, difracția prin pupilă nu mai joacă rol esențial și putem socoti că puterea separatoare a ochiului e independentă de diametrul pupilei.

Puterea separatoare a lunetei ideale

Revenim la problema puterii separatoare a lunetei și impunem egalitatea :

$$gr = 0{,}166\,\frac{G}{L} = 0{,}07.$$

De aici rezultă :

$$G = \frac{L}{2{,}3} \cong G_n$$

Grosismentul normal $L/2$ (mm) este deci grosismentul maxim ce merită să-l aibă o lunetă al cărei obiectiv are diametrul L. Orice calități pretinse sau reale ar avea un obiectiv, grosismentul lunetei nu trebuie să fie mai mare decît grosismentul normal.

Desigur, s-ar putea, să folosim un grosisment mai mare, oferind astfel posibilitatea, de a vedea mai comod detaliile redate de instrument la microscop și uneori la lunete de laborator, însă în cazul lunetei de cîmp, sau astronomice, dezavantajul micșorării cîmpului vizual, ce se întîmplă o dată cu creșterea grosismentului, este mai hotărîtor, așa încît vom rămîne cu legea dictată de fenomenul de difracție :

$$G \leqslant \frac{L}{2}\,(\text{mm})$$

Puterea separatoare a lunetei reale

Notăm cu a distanța limită de la care reușim să vedem cu ochiul liber un anumit detaliu al obiectului (de exemplu : distingem liniile în figura folosită mai sus, sau reușim să citim un text). Distanța limită pentru același detaliu, văzut prin lunetă, va fi b.

Un criteriu real pentru a aprecia luneta, este mărimea raportului b/a. (Desigur un raport echivalent s-ar putea determina și comparînd intervalele limită văzute cu luneta, respectiv cu ochiul liber de la aceeași distanță).

În cazul unei lunete ideale cu $G \leqslant G_n$, ar trebui să avem :

$$\frac{b}{a} = G$$

Practic însă vom găsi :

$$\frac{b}{a} < G,$$

asta din cauză, că puterea separatoare scade și din cauza aberațiilor geometrice ale lentilei, difracția avînd rol hotărîtor numai în cazul unei lentile perfect corectate, adică ideale.

Este inutil ca grosismentul să fie mai mare ca raportul $\frac{b}{a}$, iar acesta din urmă are o limită superioară : $G^\circ \leqslant G_n$, determinată de gradul de corectare al obiectivului.

Obiectivele de lunetă (de binoclu) sînt astfel corectate încît să avem :

$$G^\circ \cong \frac{G_n}{2{,}5.}$$

Deci dacă construim luneta astfel ca :

$$G = \frac{L}{5} = \frac{G_n}{2{,}5} = G^\circ$$

atunci să avem :

$$G = G^\circ \cong \frac{b}{a}$$

Dacă grosismentul $G > G^\circ$, adică dacă la construcţie nu s-a ţinut cont de corectarea obiectivului, atunci la micşorarea treptată, cu ajutorul unei diafragme, a lărgimii fasciculului incident, puterea separatoare se va îmbunătăţi, fiindcă totdeauna centrul obiectivului este mai bine corectat, astigmatismul fiind mai pronunţat la margine. Continuînd micşorarea diafragmei, puterea separatoare iarăşi se va înrăutăţi, din cauza difracţiei, al cărei rol devine acum preponderent.

Obiectivul de fotografiat

Ca încheiere mai trebuie să ne oprim asupra obiectivelor de fotografiat, mai bine zis, asupra încercărilor des întîlnite la amatori, de a le folosi pe acestea ca obiective de lunetă.

Obiectivele de fotografiat sînt corectate din mai multe puncte de vedere decît cele de lunetă. Ele se caracterizează printr-un cîmp vizual cu mult mai larg decît obiectivele de lunetă, eliminîndu-se la ele şi curbura cîmpului. Puterea separatoare însă, chiar în centrul imaginii, este mai mică decît s-ar cere la o lunetă.

Într-adevăr, să presupunem că obiectivul de fotografiat dă în planul lui focal o imagine, a cărei claritate să justifice o mărire ulterioară de g ori a pozei obţinute. (Desigur în această problemă şi granulaţia filmului mai are un rol important, dar de acesta putem face abstracţie aci, căci obiectivele de fotografiat nu sînt mai bine corectate decît este necesar pentru a exploata posibilităţile filmului).

Completăm obiectivul cu un ocular care măreşte tocmai de g ori, adică are distanţa focală : $f_{oc} = \frac{d}{g}$

Luneta obţinută va avea grosismentul :

$$G = \frac{f_{ob}}{f_{oc}} = \frac{f_{ob}}{d} g$$

Uşor ne dăm seama că această valoare nu poate fi considerabil mai mare decît cîteva unităţi. Într-adevăr, la obiectivele vechi avem f_{ob} mare, dar g mic, iar la cele moderne g este mare, dar f_{ob} este mic.

Să considerăm ,ca exemplu $f_{ob} = 80$ mm iar pentru g să admitem valoarea $g \cong 4$ (situaţia ar corespunde unei măriri de 9×12 de pe un

film Leica); vom obține $G \cong 1{,}3$, ceea ce este cu totul insuficient pentru o lunetă.

La aprecierea valorii lui g nu trebuie să ne ducă în eroare pozele mărite în mod exagerat (pînă chiar de 20 ori), căci pe acestea nu vedem mai multe detalii decît pe cele normale.

Desigur în aceste considerații ne-am referit numai la obiectivele de fotografiat „obișnuite" și nu la obiective speciale, ca de exemplu cele de fotografiat din avion pentru scopuri militare, sau altele.

ELECTROMETRUL ȘI MAGNETOMETRUL HIDROSTATIC

Prof. *MUSTEA ION*

Electrometrul este un aparat care măsoară diferite mărimi electrostatice ca: constanta dielectrică, cantitatea de electricitate, tensiunea electrică, potențialul electric, capacitatea electrică și altele.

Magnetometrul este un aparat care măsoară mărimi magnetice cum sînt: inducția magnetică, permeabilitatea magnetică, fluxul magnetic, intensitatea curentului electric și alte mărimi electrice sau neelectrice.

I. Electrometrul hidrostatic

1. *Principiul de funcționare*

Un plutitor foarte ușor avînd la partea de sus o suprafață metalică cunoscută, plutește pe un electrolit care nu atacă metalele. Dacă deasupra plăcii metalice, se așează o altă placă identică, și aplicăm celor două plăci o tensiune electrică, ele se vor atrage, după ce s-au încărcat cu cantități de electricitate de semne contrarii. Forța de atracție dintre

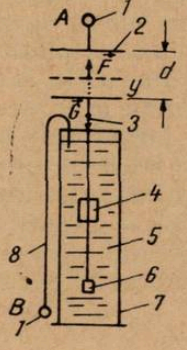


Fig. 1

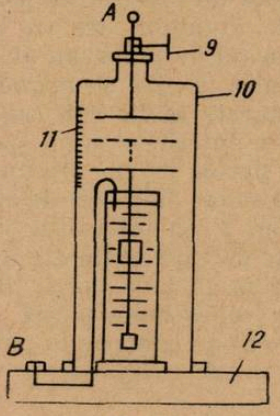


Fig. 2

1 – bornă *2* – armătură *3* – inel metalic *4* – plutitor *5* – electrolit *6* – coșuleț cu plumb *7* – cilindru cu electrolit *8* – conductor metalic *9* – bornă *10* – cilindru de sticlă *11* – hîrtie milimetrică *12* – suport de lemn

cele două plăci (armături) este măsurată direct prin greutatea tijei plutitorului care a fost scoasă din electrolit, echilibrînd forța electrostatică, după cum se vede în fig. 1.

Avem

$$\vec{F} = -\vec{G}; \; F = G, \text{ cum } G = mg = \rho s_0 y g,$$

unde $s_0 = \pi r^2$ este secțiunea firului de aluminiu; ρ este densitatea firului de aluminiu; y este lungimea firului scos din electrolit.

Forța electrostatică de atragere a celor două plăci S_0 este:

$$F = \frac{1}{2} Q_0 E_0 = \frac{Q_0 U_0}{2(d-y)}$$

deci

$$\frac{Q_0 U_0}{2(d-y)} = \rho_0 y g s_0. \tag{1}$$

Capacitatea condensatorului format este:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 S_0}{d-y} = \frac{Q_0}{U_0}$$

și avem

$$\frac{Q_0}{U_0} = \frac{\varepsilon_0 S_0}{d-y} \tag{2}$$

Ecuațiile (1) și (2) ne permit să calculăm două din mărimile incluse în ele, deci putem face măsurători asupra mărimilor: Q_0, U_0, C, ε, g etc.

2. — *Principiul de construcție.*

În interiorul unui cilindru gradat sau negradat, înalt de 15—20 cm, se introduce un electrolit format din NaCl în H_2O sau din NaOH etc, facem să plutească un plutitor în poziție verticală, aceasta fiind construit dintr-un fir de aluminiu care are la partea de sus fixat un disc metalic, la mijloc o bucată de plută sau alt material ușor (polistiren) iar la partea de jos un coșuleț în care se introduc bucăți de plumb pentru a face ca centrul de greutate să fie sub centrul de presiune al plutitorului. Totul se introduce în interiorul unui paralelipiped din sticlă, sau cilindru de sticlă, care la partea de sus are un capac din lemn prin care este trecută o sîrmă ce are sudat de ea cel de-al doilea disc (armătură), așa după cum se vede din fig. 2. În interiorul cilindrului de sticlă se introduce forțat un inel metalic de care se lipește o bucată de sîrmă, care iese în afara cilindrului și se leagă la o bornă B fixată pe placa suport a aparatului, constituind cea de a doua bornă a electrometrului. Prima bornă fiind fixată pe capacul de lemn de la partea superioară avînd legătură cu armătura superioară (A).

3. — *Modul de lucru.*

a. — Punerea la punct a aparatului se face prin așezarea unor bucățele de plumb în coșulețul plutitorului astfel ca acesta să rămînă vertical și să fie cu 2—3 mm deasupra marginei cilindrului cu electrolit.

b. — Măsurarea cantității de electricitate de pe un corp. Electrizăm un baston de ebonită sau de sticlă și după ce am făcut legătura cu pămîntul a bornei B, așezăm bastonul pe borna A și observăm cu cît se

ridică discul plutitorului, această distanță se poate citi pe o bucată de hîrtie milimetrică lipită pe pereții paralelipipedului de sticlă, sau cilindrului exterior. Notăm această distanță cu y. La început citim distanța dintre cele două discuri pe care o notăm cu d. Celelalte date sînt constante ale aparatului ca : suprafața discurilor (S_0), densitatea firului de aluminiu (ρ), secțiunea firului de aluminiu (s_0), accelerația gravitațională.

Din egalarea greutății firului care a fost scos din electrolit, cu forța de atracție dintre cele două armături se poate deduce o relație din care putem calcula cantitatea de electricitate aflată pe armături. Din (1) și (2) deducem după eliminarea lui U_0 :

$$\frac{\varepsilon_0 S_0}{d-y} = \frac{Q_0^2}{2\,\rho y g s_0 (d-y)} \quad , \quad Q_0 = \sqrt{\frac{2\,\rho g s_0 \varepsilon_0 \rho S_0}{1}}\, y$$

$$\text{sau} \quad Q_0 = \pi r R \sqrt{2\,\rho g \varepsilon_0 \cdot y} \; ; \quad \begin{matrix} r = \text{raza firului} ; \\ R = \text{raza discului.} \end{matrix} \tag{3}$$

c. — Măsurarea potențialului electric al unui corp electrizat.

În aceleași condiții experimentale ca la cantitatea de electricitate, se poate calcula din sistemul de ecuații format și potențialul corpului electrizat, dacă neglijăm căderile de potențial pe capacitățile formate de celelalte părți ale electrometrului :

$$\frac{\varepsilon_0 S_0}{d-y} = \frac{2\,(d-y)\,\rho g s_0 y}{2 \cdot U_0^2} \quad ; \quad U_0 = (d-y)\sqrt{\frac{2\,\rho g s_0 y}{\varepsilon_0 S_0}}$$

$$\text{sau} \quad U_0 = (d-y)\frac{r}{R}\sqrt{\frac{2\,\rho g y}{\varepsilon_0}} \tag{4}$$

Avînd legătura cu Pămîntul : $U_0 = V_0 - 0$, deci $U_0 = V_0$, potențialul corpului electrizat.

d. — Măsurarea tensiunii electrice de la bornele unui generator.

Se leagă cele două borne ale electrometrului la bornele generatorului și se citește din nou lungimea y cu care a fost scos plutitorul din electrolit, folosind relațiile deduse mai sus putem calcula tensiunea de la bornele condensatorului, aproximînd și tensiunea de la bornele generatorului, neglijînd de asemenea căderile de tensiune prin legături, electrolit :

$$U \approx U_0 = (d-y)\frac{r}{R}\sqrt{\frac{2\,\rho g y}{\varepsilon_0}} \tag{5}$$

e. — Măsurarea constantei dielectrice a aerului. Fără să avem alt dielectric între cele două armături (S_0) decît aerul, aplicăm o tensiune cunoscută U la cele două borne ale electrometrului și din relațiile deduse mai sus putem calcula constanta dielectrică a aerului.

Aproximînd $U \approx U_0$, deducem din relația (5) :

$$U_0^2 = (d-y)^2 \cdot \frac{r^2}{R^2} \cdot \frac{2\,\rho g y}{\varepsilon_0,} \quad , \quad \varepsilon_0 = \frac{2r^2\,\rho g \cdot y\,(d-y)^2}{R^2 U^2{}_0} \tag{6}$$

Aici apar influențe ale temperaturii, care modifică densitatea aluminiuiul, umiditatea aerului, ce impune să împiedicăm evaporarea electrolitului acoperindu-l cu un strat de petrol.

f. — Măsurarea constantei dielectrice absolute a unui mediu solid

Aşezăm deasupra discului plutitorului o foiţă dintr-un dielectric solid căreia dorim să-i determinăm constanta dielectrică. După ce am măsurat în prealabil grosimea foiţei (δ), pe care o tăiem încît să fie mai mare cu 1 mm decît diametrul discului, echilibrăm plutitorul pentru noua măsurătoare şi apoi aplicăm la bornele electrometrului o tensiune cunoscută U. Din sistemul de ecuaţii format putem calcula constanta dielectrică cu aproximaţie deoarece putem neglija unele căderi de tensiune pe capacităţile formate de celelalte legături din interiorul electrometrului.

Se vede că tensiunea aplicată la bornele A, B se disipează pe cei doi condensatori: C_0, cu aer şi C_1 a dielectricului de studiat, respectiv pe capacităţile parazite C_2: $U = U'_0 + U_1 + U_2$, însă cum electrolitul are $\varepsilon_2 \ll 1$, atunci $U_2 \approx 0$ şi deci

$$U = U'_0 + U_1 \quad (6) \quad \text{şi} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_1} \qquad (7)$$

$$C_1 = \frac{C_0 C}{C_0 - C} = \frac{Q'_0}{U_1} = \frac{Q'_0}{U - U'_0} = \frac{\varepsilon_1 S_0}{\delta} \; ; \quad \varepsilon_1 = \frac{Q'_0 \delta}{S_0 (U - U'_0)} \qquad (7')$$

iar Q'_0 şi U'_0 îi deducem din ecuaţiile ce se stabilesc în acest caz:

$$F = \frac{Q'_0 U'_0}{2(d - \delta - y)} - \frac{Q'_0 U}{2(d - y)} = \rho g s_0 y \quad (8) \quad \text{şi} \quad C_0 = \frac{\varepsilon_0 S_0}{d - \delta - y} = \frac{Q'_0}{U'_0} \qquad (9)$$

dacă omitem faptul că şi condensatorul C_1 are în interior un cîmp de forţe, dar dielectricul fiind solid echilibrează prin forţele de reacţiune forţele electrostatice.

g. — Măsurarea capacităţii unui condensator.

Din relaţiile stabilite mai sus (7) se vede că, C_1, poate fi o capacitate oarecare legată în serie cu electrometrul, astfel că legînd capacitatea C_1 în serie cu C_0, la borna A sau B, vom avea:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_1} \; ; \; C_1 = \frac{Q''_0}{U''_1} = \frac{Q''_0}{U - U''_0} \; ; \text{ unde } Q''_0 = \pi r R \sqrt{2 \rho g \varepsilon_0 y}$$

şi $U''_0 = (d - y) \frac{r}{R} \sqrt{\frac{2 \rho g y}{\varepsilon_0}}$ din (3) şi (4), deci $C_1 = \frac{Q''_0}{U - U''_0}$. (10)

Din care vedem că pentru a determina capacitatea trebuie să cunoaştem tensiunea aplicată la borne (U).

4. — Observaţii. Măsurătorile au un caracter aproximativ dacă neglijăm capacităţile din interiorul electrometrului; dacă le luăm în consideraţie, ceea ce nu este prea greu, putem căpăta rezultate foarte apropiate de cele tabelate.

Principiul electrometrului hidrostatic poate fi folosit şi la studiul radiaţiilor nucleare sau la măsurarea umidităţii relative a atmosferei, pe care nu le expunem aici spre a nu mări textul expunerii.

Calităţile aparatului pot fi mult îmbunătăţite de o construcţie îngrijită a plutitorului, de reglarea după fiecare măsurătoare, de înlăturarea evaporării electrolitului şi altele.

II. Magnetometrul hidrostatic

1. — *Principiul de funcţionare.*

Se face să plutească pe un electrolit un plutitor cu două ramuri care intră în doi cilindri separaţi aflaţi la o distanţă oarecare unul de celălalt (fig. 1). Conductorul orizontal al plutitorului este introdus într-un cîmp magnetic, perpendicular pe liniile de cîmp. Atunci cînd prin conductor va trece un curent electric, cîmpul magnetic va acţiona cu o forţă electromagnetică care va fi echilibrată de greutatea firului din plutitor care a fost scoasă din electrolit.

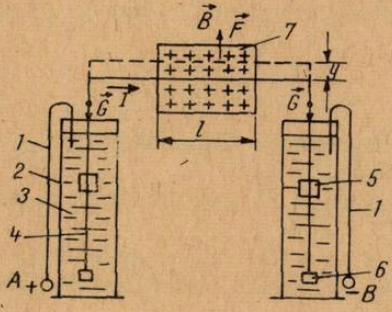


Fig. 1

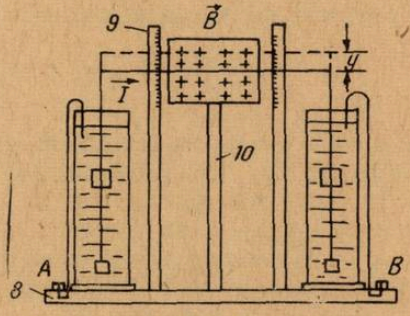


Fig. 2

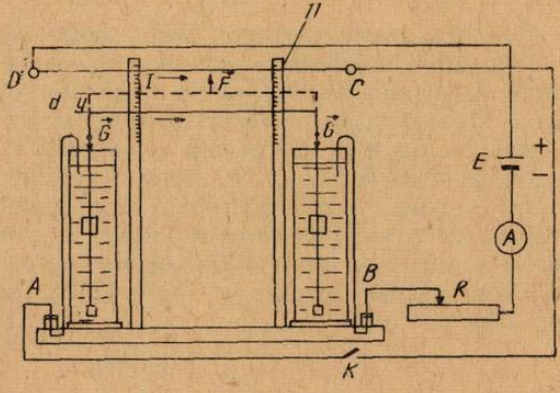


Fig. 3

1 — fir conductor *2* — cilindru *3* — electrolit *4* — fir de aluminiu *5* — plutitor *6* — coşuleţ cu plumb *7* — cîmp magnetic *8* — postament de lemn *9* — scară gradată *10* — suportul magnetului *11* — scară gradată

$F = BIl$ (1) fiind forţa electromagnetică.

$G = 2\rho s_0 gy$ (2) este greutatea celor două bucăţi de fir de lungime y, scos din electrolit, egalînd (1) cu (2), avem $BIl = 2\rho s_0 gy$ (3), relaţie ce ne permite să măsurăm diferite mărimi magnetice.

2. — *Principiul de construcţie.* Pe un suport din lemn se fixează doi cilindri din sticlă în interiorul cărora turnăm un electrolit care să nu atace metalul plutitorului, în interiorul cilindrilor se fixează două inele metalice de care lipindu-se două bucăţi de sîrmă se formează două borne A şi B. Plutitorul este construit din sîrmă de aluminiu în formă de U răsturnat avînd la cele două capete două coşuleţe pentru a introduce bucăţele de plumb, pe fiecare ramură se fixează plutitori din plută sau alt material. Paralel cu porţiunea orizontală a plutitorului se fixează pe un suport o foaie de hîrtie milimetrică (9), iar de un alt suport se fixează magnetul (10), electromagnetul, sau conductorul prin care va trece celălalt curent în cazul cînd dorim să măsurăm forţe electrodinamice (fig. 2 şi 3).

3. — *Modul de lucru.*

a. — punerea la punct se face prin introducerea bucăților de plumb in coșulețe astfel ca plutitorul să fie orizontal și să aibă o distanță de 2—3 mm față de partea de sus a cilindrilor cu electrolit. Se pune la punct și poziția conductorului față de direcția liniilor de cîmp magnetic, de asemenea se alege sensul curentului prin plutitor astfel încît plutitorul să fie ridicat de către forța electromagnetică sau electrodinamică.

b. — Măsurarea inducției magnetice a unui magnet sau electromagnet. După cum se vede din figura 2 și din egalarea forței electromagnetice cu greutatea firului plutitorului scos din electrolit (1), (2) și (3), după ce am măsurat intensitatea curentului prin plutitor, măsurăm lungimea porțiunii din plutitor cuprinsă în cîmpul magnetic. Astfel că avem :

$$B = \frac{2\rho s_0 gy}{I \cdot l} \tag{4}$$

unde ρ este densitatea firului din care este confecționat plutitorul s_0 = secțiunea firului, l = lungimea firului aflat în cîmp.

În fig. 3 nu am reprezentat generatorul de curent continuu și ampermetrul pentru a nu complica desenul.

c. — Măsurarea forței electromagnetice se face direct prin forța de greutate, adică măsurînd distanța cu care se ridică plutitorul din electrolit, ceea ce se vede din (3)

$$F = G = 2\rho s_0 gy. \tag{5}$$

d. — Măsurarea permeabilității magnetice a aerului.

Înlocuind magnetul permanent cu un toroid sau cu un solenoid de secțiune dreptunghiulară, pentru a ne oferi un cîmp magnetic cît mai omogen, fără să introducem vreun miez în interiorul acestora, îl așezăm pe suport în așa fel încît partea orizontală a plutitorului să fie perpendiculară pe direcția liniilor de cîmp și pentru simplificare legăm în serie bobinajul torului sau solenoidului cu firul plutitorului, măsurînd o singură intensitate de curent. După ce am măsurat dimensiunile torului, porțiunii din plutitor aflată în cîmp și distanței cu care se ridică plutitorul se poate calcula din relațiile de mai jos permeabilitatea magnetică. În relația (1) putem scrie :

$$B = \frac{\mu_0 N I_0}{l_s} \tag{6}$$

pentru un solenoid de lungime ls, secționat la mijloc pentru a introduce conductorul linear de lungime l.

$$B = \mu_0 \frac{NI_0}{2\pi r_t} \tag{7}$$

pentru un toroid de rază r_t, introducînd în (3) putem calcula :

$$\mu_0 = \frac{2\rho g s_0 l_s}{NI_0^2} y_0 \tag{8}$$

pentru solenoid și

$$\mu_0 = \frac{4\pi\rho g s_0 r_t}{NI_0^2} \cdot y_0 \tag{9}$$

pentru toroid.

e. — Măsurarea permeabilității magnetice a unui mediu oarecare. Modul de lucru este analog cu cel de la punctul *d*, cu singura deosebire că în interiorul torului sau solenoidului se introduce substanța de studiat cu dimensiuni cunoscute și măsurăm intensitatea curentului, respectiv distanța cu care se ridică plutitorul (y). Formulele sînt analoage cu cele scrise în (8) și (9) :

$$\mu = \frac{2\rho g s_0 l_1 y}{NI^2} \tag{10}$$

pentru solenoid ; și

$$\mu = \frac{4\pi\rho g s_0 r_1 y}{NI^2} \tag{11}$$

pentru toroid.

În această măsurătoare $y > y_0$.

f. — Determinarea permeabilității relative, se poate face făcînd raportul celor două măsurători pentru solenoidul plin cu material și gol, și dacă reușim să păstrăm intensitatea curentului aceeași în cazul celor două măsurători, relația capătă o formă foarte simplă.

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = \frac{y}{y_0} \tag{12}$$

deoarece dacă lucrăm cu curent continuu $I = I_0$ și în raport se vor simplifica

$$\mu_r = \frac{y \cdot I_0^2}{y_0 I^2} \tag{12'}$$

dacă am lucrat cu intensități diferite la cele două măsurători.

g. — Măsurarea forței electrodinamice.

Dispozitivul lui Ampère descrie numai calitativ forța electrodinamică, fără să ofere posibilitatea măsurării cantitative. Magnetometrul hidrostatic oferă și măsurarea cantitativă prin echilibrarea forței electrodinamice cu forța de greutate a porțiunii din plutitor care a fost scoasă din electrolit, așa după cum se vede din relațiile de mai jos, fiind necesară măsurarea distanței y și a lungimii comune celor doi conductori paraleli parcurși de curenții electrici în același sens $CD = l$. Forța electrodinamică are expresia :

$$F = \mu \frac{I^2 l}{2\pi (d \pm y)} \tag{13}$$

($I_1 = I_2 = I$, conductorii fiind legați în serie) și

$$G = 2\rho g s_0 y \tag{14}$$

Semnul (—) îl luăm cînd conductorul CD se află deasupra conductorului EH.

Intensitățile curenților care străbat cei doi conductori pot fi luate egale dacă îi legăm în serie, avînd grijă să fie străbătuți de curenți în același sens, pentru a obține forța electrodinamică cu sensul de jos în sus

h. — Măsurarea permeabilității magnetice a aerului, se poate face și cu ajutorul forței electrodinamice, cunoscînd intensitatea curentului

și celelalte dimensiuni cerute de relațiile de mai jos.

Egalînd (13) și (14) avem :

$$\mu_0 = \frac{4\pi\rho g s_0 (d \pm y)}{I^2_0 \cdot l} y_0 \qquad (15)$$

Intensitatea curentului o măsurăm cu un ampermetru, ce nu este desenat în fig. 3.

i. — Măsurarea intensității curentului electric. Etalonul de intensitate a curentului.

Tot din relațiile stabilite mai sus putem deduce valoarea intensității curentului considerînd cunoscută permeabilitatea magnetică absolută a aerului. Pentru anumite valori ale distanței y se poate găsi valoarea intensității curentului egală cu unitatea, adică se stabilește etalonul de intensitate a curentului electric din (15)

$$I_0 = \sqrt{\frac{4\pi\rho g s_0 (d + y_0) y_0}{\mu_0 l}} \qquad (16)$$

Variația intensității în circuit o putem face cu un reostat, care evită și scurtcircuitul.

j. — Determinarea valorii accelerației gravitaționale. Atît din măsurarea forței electromagnetice cît și acelei electrodinamice se poate determina accelerația gravitațională, dacă măsurăm intensitatea curentului cu un ampermetru (15)

$$g = \frac{\mu \cdot I^2 \cdot l}{4\pi\rho g s_0 (d \pm y_0) y_0} \qquad (17)$$

4. — Observații. După cum se vede magnetometrul are o construcție simplă, oferă numeroase posibilități de măsurare, însă are neajunsul că măsurătorile fiind absolute reducîndu-se la măsurări de distanțe care au ordinul de 1 mm, conduc la aproximații. La fel ca la electremetru trebuie să împiedicăm evaporarea electrolitului care se poate face prin acoperitea lui cu un strat de ulei sau petrol lampant, păstrînd în felul acesta umiditatea aerului consntantă în regiunea unde se fac experiențele. Amble aparate pot fi etalonate în unități corespunzătoare mărimii pentru care le destinăm.

I.P.I. — c. 3089

43 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ŞTIINŢE FIZICE ŞI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VI

3

MARTIE 1969

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR. 23. SECTOR 7 BUCUREȘTI–45. TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

C. Onu

Procesele fizice în semiconductoare 81

R. Deutsch și *G. Strat*

Studiul fenomenului de rezonanță paramagnetică în cadrul fizicii clasice. 90

E. Dimboiu și *P. Sima*

Cu privire la unele analogii mecanice și electrice 93

V. Dolocan

Metode de determinare a timpului de viață a purtătorilor de sarcină în semiconductori 101

E. Constantin

Cîteva probleme privind studiul reacțiilor ion-moleculă 109

V. Nemeș și *E. Csegezi*

Determinarea rapidă a ionilor de trisulfat, sulfit și sulfură în gelatinele fotografice, prin metoda polarografică 117

Din viața societății 120

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgarea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercecetor; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A

volumul VI, nr.3 martie 1969

PROCESELE FIZICE ÎN SEMICONDUCTOARE

Prof. C. ONU-Iași

Semiconductoarele sînt corpuri solide în care atomii sînt distribuiți sub forma unei rețele regulate. Legăturile dintre atomi sînt determinate de electronii de valență, prin legături covalente. Legăturile covalente există la corpurile formate din atomi cu aceeași structură, unde electronii de valență cu spinuri opuse, cîte unul din fiecare atom vecin, devin comuni ambilor atomi. Astfel de corpuri sînt : carbonul, siliciul, germaniul, staniul, plumbul și compușii lor.

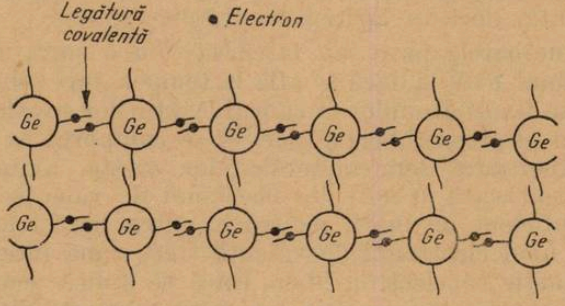


Fig. 1

Ca exemplu se ia modelul rețelei cristaline a germaniului. Fiecare atom de germaniu, care are patru electroni de valență, este așezat la distanțe egale de patru atomi de germaniu vecini, cu care împarte cîte unul din cei patru electroni de valență (Fig. 1).

Se știe că proprietățile electrice ale corpurilor solide sînt determinate de structura benzilor de energie, adică electronii atomilor cuplați în rețeaua corpului, au posibilitatea să ocupe nivele de energie cuprinse în anumite zone sau benzi permise.

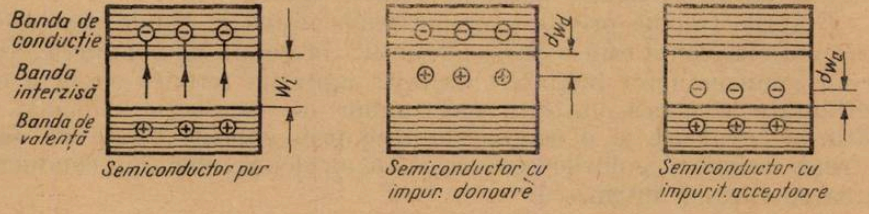


Fig. 2

Obișnuit, în mod normal electronii ocupă nivelele de energie minimă, care rămîn practic neschimbate și constituie banda ocupată. A doua bandă este cea de conducție, formată de către electronii liberi. Între aceste două benzi nu se află nici un nivel energetic (fig. 2).

La temperatura de $0°K$, banda de valenţă este complet ocupată, iar banda de conducţie este liberă. Cazul unui semiconductor devenit izolant. Cu creşterea temperaturii semiconductorului, agitaţia termică a atomilor din reţea se intensifică şi unii electroni de valenţă vor primi o energie suficient de mare, devenind liberi prin învingerea legăturilor covalente, şi trec în zona de conducţie.

Prezenţa zonelor de energie permite să se explice mecanismul conductibilităţii semiconductoarelor. Pentru ca un electron să poată trece din zona de valenţă (ocupată) în cea de conducţie (liberă) trebuie să primească energie în cantitate cel puţin egală cu lăţimea zonei interzise. Lăţimea acesteia pentru diferite semiconductoare are valori cuprinse între zecimi şi unităţi de electron-volt (0,1—1,5 eV). Astfel, germaniul şi siliciul, cele mai folosite semiconductoare, au o lăţime a benzii interzise de 0,76 eV şi respectiv 1,1 eV (fig. 2).

Dacă benzile permise, cea de valenţă şi cea de conducţie sînt vecine, sau se întrepătrund, deci zona interzisă este absentă, atunci avem de-a face cu un conductor unde numărul electronilor liberi este foarte mare şi sub acţiunea unui cîmp electric aplicat din exterior, electronii liberi vor căpăta o mişcare dirijată, deci va apărea un curent electric.

Semiconductoarele pure sau intrinsece au o zonă interzisă relativ îngustă, de ordinul 1 eV şi dacă se află la temperaturi coborîte, electronii de valenţă rămîn fixaţi atomilor în cadrul legăturilor covalente, în reţeaua corpului nu sînt electroni liberi şi deci el se comportă ca un izolant.

Cînd temperatura semiconductoarelor creşte, agitaţia termică a atomilor se accentuează şi unii din electronii de valenţă capătă energii suplimentare suficient de mari, pentru a putea părăsi legăturile covalente. În acest mod electronul de valenţă trece zona interzisă şi ajunge în cea de conducţie ca electron liber. Dacă se aplică semiconductorului un cîmp electric, atunci apare o orientare a vitezei electronilor de conducţie şi a electronilor de valenţă. În banda de valenţă se petrece următorul mecanism datorită agitaţiei termice. Plecarea unui electron de valenţă în zona de conducţie lasă în loc o sarcină pozitivă necompensată, deci un gol. Un electron de valenţă al atomului vecin golului, datorită acţiunii cîmpului electric, părăseşte legătura sa şi compensează golul, respectiv legătura covalentă, lăsînd în locul său un gol.

Procesul poate continua, scoţînd în evidenţă că, sub acţiunea cîmpului electric E, electronii de valenţă se vor deplasa contrar cîmpului electric aplicat. Deplasarea golurilor determină un curent electric, un curent de goluri în sensul cîmpului electric aplicat.

Golurile trebuie privite ca o particulă activă în banda de valenţă după cum electronul este o particulă activă în banda de conducţie. Deci, într-un semiconductor intrinsec, datorită agitaţiei termice avem o conductibilitate electrică datorită electronilor de conducţie eliberaţi din legăturile covalente şi o conductibilitate prin golurile lăsate de aceşti electroni. Numărul golurilor este egal cu al electronilor, iar conductibilitatea se cheamă intrinsecă.

Semiconductoarele dotate şi cu atomi de altă natură devin semiconductoare extrinseci. Semiconductoarele extrinseci au o foarte largă răspîndire şi aceasta datorită unei singure cauze principale, că proprietăţile electrice ale semiconductoarelor pot fi reglate între limite foarte largi. Reglarea se asigură prin impurificarea semiconductorului pur, adică prin combinarea impusă unui material pur, cu cantităţi mici de atomi

sau molecule străine. Proporția este de 1 la 10^8, adică la 10^8 atomi de germaniu este suficient a se adăuga un singur atom de impuritate și conductibilitatea poate să crească de un număr mare de ori. Dacă considerăm semiconductoarele pure cu un singur element, cum ar fi germaniul sau siliciul, care sînt elemente tetravalente și se introduc în rețeaua cristalină drept impurități un anumit număr de atomi ai unei substanțe pentavalente (arseniu, fosfor, etc.), impuritatea va ocupa poziții izolate în diferite puncte ale rețelei germaniului. Din cei cinci electroni de valență

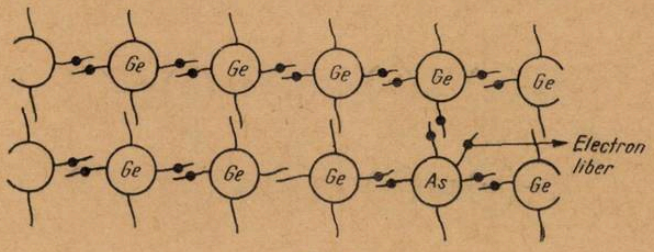


Fig. 3

ai impurității, patru vor satisface legăturile covalente ale atomilor de germaniu, vecini impurității, iar al cincilea electron de valență va rămîne în afara legăturilor covalente (fig. 3). Acest electron poate deveni liber mult mai ușor decît un electron de valență al semiconductorului.

Atomii impurității pentavalente sînt sursă de electroni de conducție și poartă numirea de impurități donoare, iar semiconductoarele cu impurități donoare se numesc semiconductoare de tip n.

În reprezentarea benzilor de energie, nivelul energetic al impurității donoare se plasează la distanța (dW_d) (fig. 2) mai aproape de banda de conducție. Energia necesară este mult mai mică ca energia stratului interzis ($dW_d < dW_i$) și de aceea chiar la temperatura mediului ambiant toți electronii atomilor impurității pentavalente se transformă în electroni de conducție. Densitatea electronilor în banda de conducție depinde de temperatura semiconductorului:

$$n_{(-)} = 2{,}5 \cdot 10^{19} e^{-\frac{dW_d}{2KT}}$$

W_d = nivel energetic al impurității donoare,
K = constanta Boltzmann, $8{,}62 \cdot 10^{-5}$ eV/°K,
T = temperatura absolută.

Deoarece $dW_d < dW_i$, rezultă creșterea densității electronilor liberi și deci conductibilitatea crește. Conducția este datorată electronilor din banda de conducție care sînt numeroși și formează sarcinile majoritare. Atomii donori pun în libertate cei mai mulți electroni și avem de-a face cu impuritate donoare de tip n.

Atomii impurității donoare rămîn cu sarcini pozitive necompensate, deci ca ioni pozitivi fixați în rețea.

În banda de conducție cît și în cea de valență, în afară de purtătorii majoritari determinați de impuritățile corespunzătoare, mai există un număr redus de electroni, respectiv goluri, produse prin procesele termice ale semiconductorului pur, și vor forma purtători minoritari. În banda de conducție vom găsi o cantitate de electroni minoritari după cum în banda de valență vom găsi o mică densitate de goluri minoritare.

Dotarea semiconductoarelor pure se poate face şi cu impurităţi trivalente (indiu, bor, aluminiu) (fig. 4). În reţeaua cristalină de bază cu atomi tetravalenţi de germaniu se introduce un număr mic de atomi trivalenţi, atomi ce nu vor satisface decît trei legături covalente din cele patru ale atomilor de germaniu din reţeaua de bază. O legătură covalentă dintr-un atom de germaniu şi un atom de impuritate nu este satisfăcută. Datorită agitaţiei termice, unii electroni de valenţă ai atomilor de germaniu trec să satisfacă legăturile covalente ale atomilor vecini cu atomii

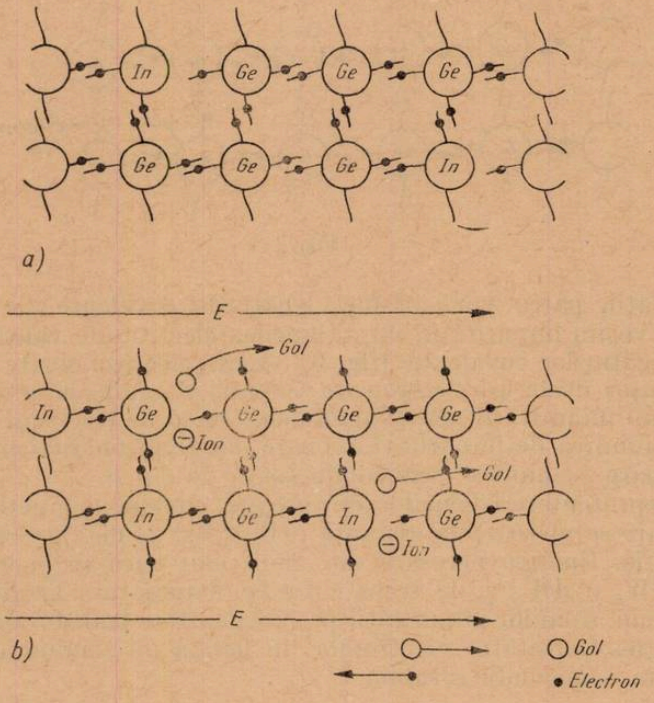


Fig. 4

impurităţii şi lasă în urma lor tot atîtea goluri. Deci în reţeaua cu impurităţi trivalente se formează un număr de goluri egal cu numărul de atomi de impuritate. Asemenea impurităţi se numesc acceptoare şi semiconductoarele cu impurităţi acceptoare se zic de tip p.

Electronii din banda de valenţă ai atomilor de germaniu, care compensează legătura covalentă, rămîn fixaţi de atomii impuritate acceptoare, în cadrul legăturii covalente. Atomii impurităţii capătă o sarcină negativă şi se transformă într-un ion negativ fix. Golurile se deplasează dezordonat în reţea, ca şi electronii liberi, dar dacă se află sub acţiunea unui cîmp electric creat de către o sursă exterioară de curent continuu, atunci golurile mobile se deplasează în sensul cîmpului electric şi avem deci o conducţie prin goluri (fig. 4 *b*).

Conform teoriei zonale, atomii impurităţilor acceptoare introduc nivele permise ce sînt plasate în banda interzisă mai aproape de banda de valenţă (fig. 2). Pe aceste nivele trec electronii din banda de valenţă

captați de atomii impurității și lasă în urma lor goluri. Densitatea golurilor din banda de valență are expresia :

$$n_{(+)} = 2{,}5 \cdot 10^{19} e^{-\frac{dW_a}{2TK}}$$

dW_a = nivel energetic al impurității acceptoare.

Deci în semiconductoarele de tip p conducția are loc prin deplasarea golurilor în banda de valență, care constituie purtătorii majoritari, iar conducția electronilor minoritari este neglijabilă.

Se poate spune că semiconductoarele se pot clasifica în trei tipuri :

a) Semiconductoare intrinseci sau de tip i, unde n = p.

b) Semiconductoare extrinseci de tip n, unde concentrația electronilor de conducție (n) este mai mare ca cea a golurilor ($n \gg p$).

c) Semiconductoare extrinseci de tip p unde golurile sînt elemente majoritare, iar sarcinile negative elementele minoritare ($p \gg n$).

Joncțiuni. Joncțiunea pn reprezintă suprafața care separă două semiconductoare, unul de tip p și altul de tip n, obținute printr-un anumit procedeu tehnologic.

În regiunea de tip p, golurile sînt purtătorii majoritari, iar electronii sînt purtătorii minoritari, pe cînd în regiunea de tip n elementele majoritare sînt electronii, iar golurile sînt purtători minoritari. Cele două regiuni fiind în contact, ele sînt separate printr-o zonă de contact, numită joncțiune. Cele două regiuni fiind de concentrații diferite în sarcini electrice, va rezulta o difuzie a purtătorilor de sarcină și anume golurile din regiunea de tip p în cea de tip n și electronii din regiunea de tip n în cea de tip p. În același timp va exista și un proces de recombinare între goluri și electroni.

În general densitatea totală a sarcinilor electrice dintr-un semiconductor la echilibru electric trebuie să fie nulă și deci semiconductorul să fie neutru, iar la echilibru termic produsul densităților electronilor liberi și al golurilor depinde de temperatură. La semiconductorul de tip p avem sarcini negative $n_{(-)}$ minoritare, sarcini pozitive majoritare $n_{(+)}$ și ionii acceptori negativi n_A. Se pot scrie relațiile :

$$n_{(+)} - n_{(-)} - n_A = 0$$

$$n_{(+)} \cdot n_{(-)} = 6{,}25 \cdot 10^{38} e^{-\frac{dW_i}{2KT}} = n_i$$

Același lucru este valabil și pentru semiconductorul de tip n :

$$n_{(+)} - n_{(-)} + n_D = 0,$$

unde n_D reprezintă concentrația în ioni donori.

În cazul germaniului, densitatea intrinsecă este aproximativ de $2{,}5 \cdot 10^{13}$ cm^{-3}, dacă se adaugă o impuritate acceptoare de ordinul 10^{-7}, atunci din calcule rezultă o densitate de goluri de 10^{16} cm^{-3} și o densitate de electroni egală cu $6{,}25 \cdot 10^{10}$ cm^{-3}. Rezultă o conductivitate ce crește proporțional cu densitatea golurilor. Densitatea golurilor scade în semiconductoare tip p de la valoarea 10^{16} cm^{-3} la valoarea $6{,}25 \cdot 10^{10}$ cm^{-3},

iar densitatea electronilor variază în sens invers. Valoarea densității de goluri de $6{,}25 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} ce rezultă din grafic (fig. 5) reprezintă golurile minoritare din semiconductorul de tip n.

Joncțiunea nu se rezumă la o suprafață de contact AB, ci avem de-a face cu o zonă a joncțiunii numită zonă de difuzie sau de trecere.

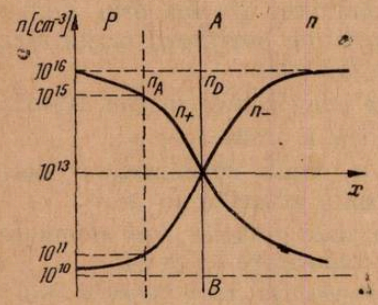


Fig. 5

În zona de trecere, ca urmare a procesului de difuzie are loc o distribuție a sarcinilor și se formează o sarcină electrică spațială. În zona p din vecinătatea suprafeței AB, plecînd goluri în zona n și sosind electroni din zona n, apare deci o sarcină electrică spațială negativă. La fel se întîmplă în vecinătatea suprafeței de separație AB din zona n, de unde pleacă sarcinile negative în zona p și sosesc goluri, apare deci o sarcină electrică spațială pozitivă. În zona de trecere, pe o distanță d, se creează o anumită distribuție de sarcini electrice cu o anumită repartiție a densității electrice de volum ρ (fig. 6).

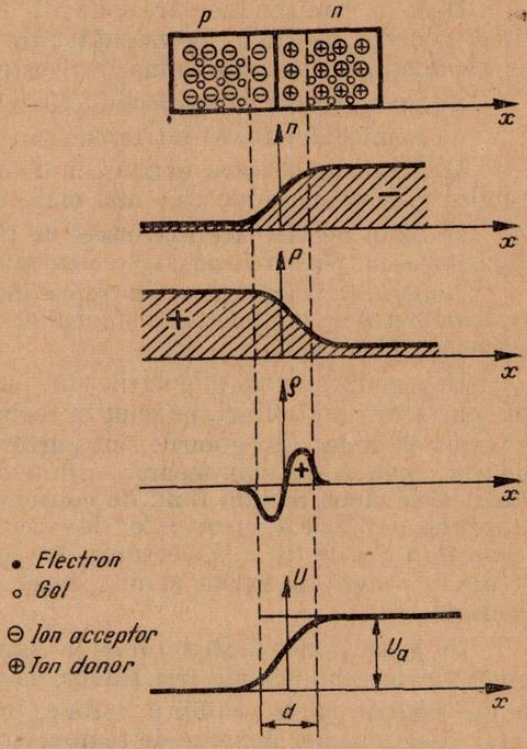


Fig. 6

În zona joncțiunii sarcina spațială este determinată și de atomii donori și acceptori, respectiv ionii pozitivi și negativi, care constituie sarcini electrice fixe, ce nu sînt compensate de către purtătorii majoritari liberi.

Cunoscînd distribuția de sarcină electrică din zona de trecere se poate deduce variația potențialului și intensității cîmpului electric din această zonă. În zona joncțiunii rămîn de o parte și de alta a suprafeței de contact AB sarcinile fixate de nucleele impurităților (ioni fici) și o densitate de sarcini minoritare foarte mică. În zona joncțiunii apare o diferență de potențial U_0, care corespunde unei bariere de potențial, care se opune difuziei în continuare a purtătorilor de sarcină. În zona de trecere datorită sarcinii spațiale, apare un cîmp electric interior cu sensul din

zona n spre zona p și determină apariția unui curent de cîmp format din sarcinile minoritare. La echilibru termic curenții de difuzie sînt egali cu curenții de cîmp și deci curentul prin joncțiune este nul. Se stabilește astfel un echilibru, caracterizat prin existența diferenței pe potențial U_0 și dacă cele două părți ale suprafeței de contact AB sînt în circuit deschis, atunci porțiunea din zona n vecină suprafeței de contact AB este pozitivă în raport cu cea din zona p (fig. 6). Dacă extremitățile porțiunilor p și n se metalizează și se aplică două contacte de mare suprafață cu electrozii corespunzători, și se pun în scurtcircuit, atunci prin joncțiune nu trece curent, deoarece diferența de potențial a joncțiunii (U_0) este echilibrată de diferența de potențial de contact de la suprafața electrozilor.

Să analizăm ce se petrece cînd semiconductorul cu joncțiune pn este alimentat de la o sursă de curent continuu E.

Alimentînd joncțiunea pn cu o tensiune exterioară E, se va obține o caracteristică volt/amper neliniară. Joncțiunea pn poate fi alimentată în sens direct (fig. 7) dacă borna pozitivă a sursei E se leagă la electrodul regiunii p și borna negativă a sursei la electrodul regiunii n și în sens invers, dacă shimbăm polarizările pe regiuni. Dacă neglijăm rezistențele regiunilor p și n, atunci întreaga tensiune a sursei de alimentare se aplică de-a lungul zonei de trecere, modificînd bariera de potențial U_0. Prin modificarea barierei de potențial se strică echilibrul dintre sarcinile majoritare ce formează curentul de difuzie și sarcinile minoritare din zona joncțiunii care formează curentul de cîmp sau de conducție.

Curenții de difuzie sînt curenți de sarcini majoritare, care au energie suficient de mare pentru a învinge bariera de potențial străpung zona joncțiunii și ajung în regiunile opuse, unde devin sarcini minoritare (fig. 7). Curenții de difuzie circulă de la regiunea p la n, dînd un curent de goluri, sau de la regiunea n la p, dînd un curent de electroni. Avem

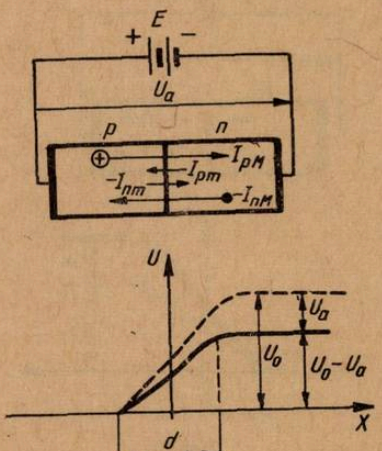


Fig. 7

curentul de difuzie de goluri majoritare de intensitate I_{p_M} și curentul de difuzie de electroni majoritari I_{n_M}. Curenții de cîmp sînt curenții de purtători minoritari, care datorită agitației termice apar în semiconductoare, pătrund în zona de trecere și cîmpul electric din joncțiune îi orientează în regiunile opuse. Vom avea curentul de cîmp (conducție)

de goluri minoritare I_{pm} și curentul de cîmp (conducție de electroni minoritari I_{nm}.

La echilibru termic, curentul net prin joncțiune este nul, deoarece $I_{pM} = I_{pm}$ și $I_{nM} = I_{nm}$. La polarizare directă (fig. 7) bariera de potențial scade de la valoarea U_0 la valoarea $U_0 - U_a$ și curenții purtători majoritari vor crește, iar curenții purtători minoritari rămîn la valorile de echilibru termic. Prin joncțiune va circula un curent important ce crește odată cu creșterea tensiunii directe U_a și poate atinge valori mari, iar sursa de sarcini fiind regiunea p, vom avea o sursă de goluri majoritare. Raționamentul este valabil și pentru sarcinile majoritare negative.

În polarizarea directă orientarea sarcinilor majoritare se face spre zona joncțiunii unde se produce parțial un proces intens de compensare a sarcinilor majoritare și vom obține un curent I, determinat de purtătorii majoritari ce predomină și purtătorii minoritari ce sînt neglijabili.

$$I = I_{pM} + I_{nM} - (I_{nm} + I_{pm}).$$

În cazul polarizării inverse a semiconductorului (fig. 8), bariera de potențial U_0 crește cu valoarea tensiunii inverse a sursei de alimentare, deci bariera de potențial devine $U_0 + N_a$. Ca urmare, sarcinile majoritare se vor îndepărta de joncțiune, curenții de purtători majoritari scad, tinzînd la zero, deoarece un număr mai mic de sarcini majoritare posedă energie suficientă să învingă cîmpul de frînare din zona joncțiunii, care a crescut. În circuitul semiconductorului se poate produce un curent pe seama golurilor minoritare (I_{pm}) din zona n și trecerea lor din zona n în zona p, ce se face datorită accelerării lor de către cîmpul electric din joncțiune. Cîmpul electric din zona joncțiunii crește cu valoarea cîmpului electric produs în semiconductori de către sursa de alimentare.

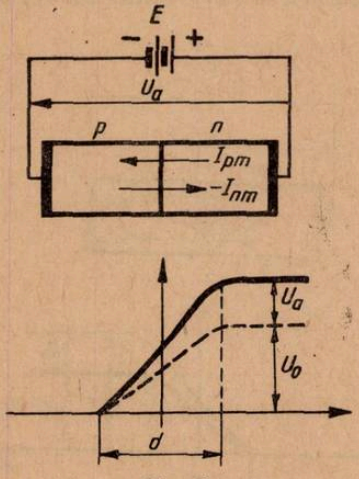


Fig. 8

Sarcinile pozitive minoritare din zona n vor fi dirijate în sensul cîmpului electric, spre zona p, și va lua naștere un curent de cîmp sau conducție de o valoare foarte mică.

La o tensiune inversă maximă U_a, toate golurile minoritare generate termic în zona n vor trece în zona p, atingîndu-se o valoare maximă a curentului de conducție, ce se numește curent invers.

Pe baza celor menționate în legătură cu polarizările, rezultă că joncțiunea pn posedă proprietățile de conductibilitate unidirecțională și deci ea poate fi folosită ca element redresor.

Caracteristica volt/amper $I = f(U_a)$ a unei joncțiuni pn este neliniară și pe baza celor arătate mai sus se justifică forma pe care o are caracteristica unui semiconductor cu joncțiune pn. Dacă $U_a > 0$, avem polarizare directă, și se obține un curent direct (I_d), determinat de sarcinile majoritare. Dacă $U_a < 0$, avem polarizare inversă și curentul invers I_i are o valoare foarte mică, determinată de sarcinile minoritare $I_i = I_{pm} + I_{nm}$.

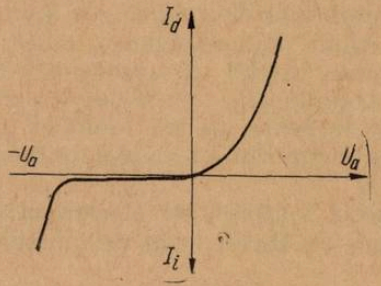


Fig. 9

Dacă tensiunea inversa crește în valoare absolută, curentul invers crește și poate căpăta o valoare foarte mare, în semiconductor apar procese termice intense ce fac să se depășească disipația de căldură admisibilă. Aceste procese ireversibile duc la deteriorarea joncțiunii *pn*, deci la străpungerea semiconductorului. Este de mare importanță utilizarea semiconductorului cu respectarea limitelor de temperaturi admisibile, a densităților de curent și a tensiunilor maxime inverse. În procesul de redresare cu elemente semiconductoare cu joncțiunea în regim invers, cînd elementul redresor este blocat, sursa de redresat se aplică pe semiconductor și nerespectarea valorilor maxime din regimul invers pot duce la fenomene de străpungere a elementului redresor.

BIBLIOGRAFIE

1. *V. M. Cătuneanu, D. Buznea, E. Statnic*, Semiconductoarele în telecomunicații. Buc., Ed. tehn., 1962.
2. *St. Constantinescu*, Radiotehnica. Buc., Ed. tehn., 1961.
3. *Gh. Goga* și colab., Tuburi electronice și dispozitive semiconductoare. Buc., Ed. tehn., 1964.
4. *Th. V. Ionescu*, Electricitatea. Ed. de stat didactică și pedagogică, București, 1961.
5. *N. Racoveanu, I. Dumitrescu*, Electrotehnica și electronica. Buc., Ed. didactică și pedagogică, 1965.
6. *T. Tănăsescu, Gr. Vazaca, M. Berladschi*, Introducere în electronica industrială. Buc., Ed. tehn., 1959.

STUDIUL FENOMENULUI DE REZONANȚĂ PARAMAGNETICĂ IN CADRUL FIZICII CLASICE

Conf. dr. *R. V. DEUTSCH* și asist. *G. STRAT*

Una din metodele moderne de cercetare a proprietăților magnetice, a structurii intime a corpurilor este rezonanța paramagnetică (rezonanța electronică de spin). În țară la noi se studiază spectrele de rezonanță în mai multe institute. În acest domeniu o contribuție importantă a adus și colectivul condus de prof. Ioan Ursu de la Universitatea din Cluj *).

Fenomenul de rezonanță electronică de spin are loc la substanțele care au electroni cu spini neîmperecheați, substanțe care prezintă un paramagnetism electronic. Astfel de substanțe sînt radicalii liberi din chimia organică, sau combinațiile metalelor de tranziție.

Electronii neîmperecheați au un moment magnetic necompensat din care cauză se vor comporta în cadrul substanței ca fiind magneți elementari permanenți.

Momentul magnetic intrinsec al electronului este, în concordanță cu experiența Einstein—de Haas, legat de momentul său cinetic propriu conform relației :

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{mc}\vec{S} \tag{1}$$

aici am notat prin e — sarcina electronului, m — masa electronului, c viteza luminii în vid, iar cu $\vec{S}$ momentul cinetic (spinul) electronului.

Principiul de bază al rezonanței electronice poate fi înțeles dacă studiem un electron izolat (cu spinul, respectiv momentul său magnetic) situat într-un cîmp magnetic exterior. Studiul exact al proceselor care au loc în cadrul rezonanței paramagnetice este posibil numai în cadrul mecanicii cuantice. Tratarea cuantică a fenomenului implică un aparataj matematic complicat, cunoștințe din mecanica cuantică și din teoria perturbațiilor. Se poate însă observa că expresia frecvenței de rezonanță în cazul electronului neîmperecheat liber, nu conține constanta lui Planck. Aceasta ne dă indicația că poate exista un model clasic care să descrie în mod intuitiv, relativ simplu, procesul de rezonanță paramagnetică. În acest articol ne limităm la acest model.

Faptul că momentul cinetic propriu al electronului este diferit de zero înseamnă că, electronul din punctul de vedere al fizicii clasice poate fi comparat cu un corp în rotație în jurul axei sale de simetrie. Vom compara electronul cu un giroscop în rotație, giroscop care are și proprietăți magnetice : la o extremitate are polul nord iar la cealaltă are polul sud.

Dacă așezăm acest giroscop magnetic într-un cîmp magnetic omogen asupra celor doi poli vor acționa forțe egale și de sens contrar, va acționa deci un cuplu de forțe (fig. 1). Sub influența acestui cuplu de forțe giroscopul se va mișca astfel încît momentul cinetic se va schimba în timp. Pentru a ne da seama ce influență va avea existența cuplului de forțe asupra mișcării giroscopului să considerăm deocamdată un exemplu bine cunoscut și anume mișcarea unui giroscop în cîmp gravitațional. Asupra unui giroscop așezat în cîmp gravitațional acționează tot un cuplu de forțe (fig. 2). În punctul de sprijin A acționează forța de reacțiune, iar în centrul de greutate, greutatea corpului.

* Prof. I. Ursu este acum profesor șef. de catedră la Universitatea București.

Din practică știm că axa AB a giroscopului se va roti în jurul axei Δ, punctul B descriind un cerc; deci giroscopul va descrie o mișcare de precesie. În cazul giroscopului plasat într-un cîmp magnetic omogen centrul său de greutate este fix, iar axa lui se va roti în jurul unei drepte paralelă cu liniile de forță ale inducției magnetice și astfel și acest giroscop va efectua o mișcare de precesie. Polii săi N și S vor descrie cercuri cu o viteză unghiulară constantă ω (fig. 1). Pe baza mecanicii clasice se poate ușor calcula această viteză unghiulară de precesie.

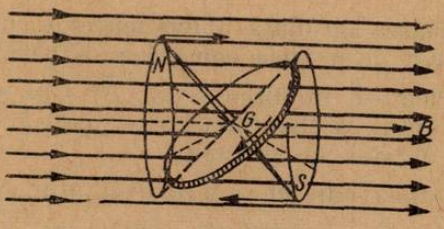


Fig. 1

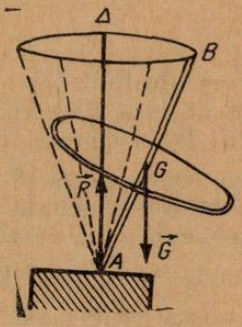


Fig. 2

După cum știm, derivata în raport cu timpul a momentului cinetic ($\vec{S}$) al unui corp în rotație este egală cu momentul $\vec{M}$ al forțelor exterioare care acționează asupra corpului (în cazul nostru asupra electronului).

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{M} \tag{2}$$

Momentul cuplului de forțe care acționează asupra electronului aflat în cîmpul de inducție magnetică $\vec{B}$ va fi egal cu:

$$\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{B} \tag{3}$$

$\vec{\mu}$ — momentul magnetic dipolar al electronului.

Înlocuind relațiile (1), (3) în (2) obținem:

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = -\frac{e}{m}[\vec{S} \times \vec{B}]$$

Această ecuație diferențială descrie variația momentului cinetic al electronului în timp. Pentru a o integra ne vom folosi de un sistem de coordonate carteziene. Orientăm aya OZ a sistemului în direcția inducției magnetice $\vec{B}$. În acest caz, pentru componentele momentului cinetic se obține:

$$\begin{aligned} \frac{dS_x}{dt} &= -\frac{e}{m} BS_y \\ \frac{dS_y}{dt} &= +\frac{e}{m} BS_x \\ \frac{dS_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \tag{4}$$

Înmulţim prima relaţie cu S_x, a doua cu S_y, a treia cu S_z şi le adunăm ; obţinem :

$$S_x \frac{dS_x}{dt} + S_y \frac{dS_y}{dt} + S_z \frac{dS_z}{dt} = 0$$

Deci :

$$\frac{d}{dt}(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2) = 0$$

Adică $\vec{S}^2 = \text{constant}$ (5).

Am obţinut deci că valoarea absolută a momentului cinetic este constantă. De asemenea din cea de a treia ecuaţie a sistemului (4) se obţine că componenta S_z (orientată în direcţia lui $\vec{B}$) este constantă. Aceste rezultate concordă cu faptul că electronul, care poate fi comparat cu un giroscop, efectuează o mişcare de precesie.

În adevăr $\vec{S}$, fiind totdeauna paralel cu axa de rotaţie, şi vectorul $\vec{S}$ se va mişca astfel încît să descrie o suprafaţă conică, iar $|\vec{S}|$ şi S_z să fie constanţi. Extremitatea vectorului $\vec{S}$ efectuează o mişcare de rotaţie. Pentru a afla viteza unghiulară a acestei mişcări observăm că în timpul precesiei componentele S_y şi S_x oscilează armonic. În adevăr pentru aceste componente din (4) avem :

$$\frac{d^2S_x}{dt^2} = -B\frac{e}{m}\frac{dS_y}{dt}$$

$$\frac{d^2S_x}{dt^2} = -\left(\frac{e}{m}\right)^2 B^2 S_x$$

iar dacă notăm $\frac{eB}{m} = \omega$ se obţine :

$$\frac{d^2S_x}{dt^2} + \omega^2 S_x = 0 \qquad (6)$$

În mod cu totul analog pentru componenta S_y avem :

$$\frac{d^2S_y}{dt^2} + \omega^2 S_y = 0 \qquad (7)$$

Ecuaţiile (6) şi (7) sînt în adevăr în concordanţă cu faptul că proiecţia axei giroscopului în planul XOY se va roti uniform cu viteza unghiulară ω.

Deci, electronii neîmperecheaţi aflaţi în cîmp de inducţie magnetică exterior vor efectua mişcări de precesie cu viteza unghiulară

$$\omega = \frac{eB}{m} \qquad (8)$$

Aşezăm substanţa care are electroni neîmperecheaţi între polii unui magnet şi lăsăm să treacă un cîmp electromagnetic de înaltă frecvenţă. În momentul cînd frecvenţa cîmpului electromagnetic de înaltă

frecvență este egală cu frecvența de precesie a momentului magnetic elementar ($\vec{\mu}_e$) în jurul cîmpului magnetic static, este realizată rezonanța. La rezonanță apare un maxim de absorbție a undei electromagnetice. Pentru că această rezonanță este în legătură cu momentul magnetic de spin al electronilor, fenomenul se mai numește și rezonanță electronică de spin.

Fenomenul de rezonanță se poate explica în cadrul mecanicii cuantice pornind de la despicările Zeeman ale nivelelor energetice electronice în cîmp magnetic. Înainte de aplicarea cîmpului magnetic exterior, spinul electronului poate avea orice direcție, electronul avînd aceeași energie

Cînd se aplică $\vec{B}$ exterior, electronul poate avea spinul orientat paralel sau antiparalel cu cîmpul magnetic ($S = 1/2$). Orientării paralele a cîmpului magnetic și a spinului îi corespunde o energie mai mică decît orientării antiparalele. Se pot realiza deci două stări energetice diferite corespunzătoare celor două subnivele Zeeman. Diferența de energie dintre cele două stări este determinată de valoarea cîmpului magnetic exterior. În cazul realizării rezonanței cu ajutorul cîmpului electromagnetic, conform mecanicii cuantice au loc tranziții între cele două subnivele Zeeman, electronii de pe nivelul de energie inferior trecînd pe nivelul superior. La rezonanță în urma tranziției, orientarea spinului se schimbă trecînd de la cea paralelă cu cîmpul la orientarea antiparalelă și invers.

Calculele bazate pe mecanica cuantică conduc pentru un electron neîmperecheat liber la aceeași valoare a lui ω care s-a obținut în cadrul studiului clasic expus mai sus. Deci modelul clasic conduce la valori corecte, corespunzătoare măsurătorilor experimentale pentru valoarea frecvenței de rezonanță. Modelul clasic are avantajul că asociază fenomenului de rezonanță un proces microscopic care ne permite intuirea fenomenului de rezonanță paramagnetică. Modelul intuitiv introdus poate fi folosit însă în limite relativ restrînse deoarece asupra frecvenței de rezonanță are o influență și cîmpul de forțe din interiorul substanței, datorit particulelor vecine cu electronul neîmperecheat. Studiul influenței cîmpului cristalin, păturilor electronice vecine și a momentelor magnetice ale nucleelor atomice asupra valorii frecvenței se poate efectua numai în cadrul mecanicii cuantice obținînd pentru ω valori puțin diferite de cea dată de relația (8).

CU PRIVIRE LA UNELE ANALOGII MECANICE ȘI ELECTRICE

E. DÎMBOIU și *P. SIMA*
Institutul Politehnic Brașov

În natură există clase de fenomene descrise prin aceleași tipuri de ecuații diferențiale, deși fenomenele au o natură fizică complet diferită. Această caracteristică a fenomenelor naturii oferă posibilitatea studierii unui anumit fenomen, care se încadrează într-un anumit domeniu, cu ajutorul altui fenomen din alt domeniu (naționament prin anologie).

Fenomenele cărora le corespund aceleași tipuri de ecuații diferențiale și păstrează aceleași condiții la limită sînt analoge, deși fac parte din domenii diferite ale naturii.

În cele ce urmează ne propunem să scoatem în evidenţă unele analogii mecanice şi electrice, cu precizarea că aceste analogii rămîn valabile atîta timp cît amplitudinile vibraţiilor sînt mici şi sînt îndeplinite condiţiile de liniaritate.

Se consideră un sistem mecanic format dintr-o masă m, o rezistenţă mecanică R_m şi un arc de rigiditate k, legate în paralel, supus la vibraţii întreţinute de către o forţă perturbatoare armonică (fig. 1, a).

$$f = F_m \sin \omega_m t \tag{1}$$

Se consideră de asemenea un circuit electric format dintr-o bobină de inductivitate L, un rezistor de rezistenţă R şi un condensator de capacitate C, legate în serie, alimentat de o tensiune electromotoare (fig. 1, b).

$$u_e = U_{em} \sin \omega t. \tag{2}$$

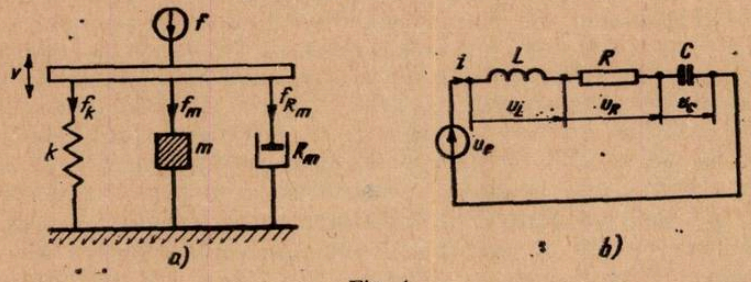


Fig. 1

Ecuaţia de echilibru a forţelor pentru sistemul mecanic oscilant este :

$$f_k + f_{Rm} + f_m = f, \tag{3}$$

de unde rezultă ecuaţia diferenţială a mişcării sistemului :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + R_m \frac{dx}{dt} + kx = f, \tag{4}$$

în care x este deplasarea

Pentru circuitul electric din fig. 1, b ecuaţia de echilibru a tensiunilor este :

$$u_L + u_R + u_C = u_e, \tag{5}$$

de unde se obţine ecuaţia diferenţială a oscilaţiilor electrice :

$$L \frac{d^2q}{dt^2} + R \frac{dq}{dt} + \frac{1}{C} q = u_e, \tag{6}$$

unde q este sarcina electrică variabilă a condensatorului.

Ţinînd cont că :

$$\frac{dx}{dt} = v \text{ şi că } \frac{dq}{dt} = i,$$

unde v este viteza în sistemul oscilant mecanic, iar i — intensitatea curentului în circuitul electric, ecuaţiile (4) şi (6) devin ecuaţiile integro-diferenţiale :

$$m \frac{dv}{dt} + R_m v + k \int_0^t v dt = f; \tag{7}$$

$$L \frac{di}{dt} + Ri + \frac{1}{C} \int_0^t i dt = u_e. \tag{8}$$

Formele complexe ale ecuațiilor (7) și (8) sînt următoarele:

$$jm\omega_m \underline{V} + R_m \underline{V} - j\frac{k}{\omega_m}\underline{V} = F; \tag{9}$$

$$jL\omega \underline{I} + R\underline{I} - j\frac{1}{C\omega}\underline{I} = \underline{U}_e, \tag{10}$$

sau:

$$\left[R_m + j\left(m\omega_m - \frac{k}{\omega_m}\right)\right]\underline{V} = \underline{E}; \tag{11}$$

$$\left[R + j\left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)\right]\underline{I} = \underline{U}_e. \tag{12}$$

Din relațiile (11) și (12) rezultă:

$$\underline{Z}_m = \frac{F}{\underline{V}} = R_m + j\left(m\omega_m - \frac{k}{\omega_m}\right) = R_m + jX_m; \tag{13}$$

$$\underline{Z} = \frac{\underline{U}_e}{\underline{I}} = R + j\left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right) = R + jX, \tag{14}$$

unde Z_m reprezintă impedanța mecanică complexă, de modul:

$$Z_m = \sqrt{R_m^2 + X_m^2}, \tag{15}$$

iar $\underline{Z}$ — impedanța electrică complexă, de modul:

$$Z = \sqrt{R^2 + X^2}. \tag{16}$$

În egalitățile de mai sus X_m reprezintă reactanța mecanică, iar X — reactanța electrică.

Impedanțele $\underline{Z}_m$ și $\underline{Z}$ pot fi reprezentate în planul complex (fig. 2),

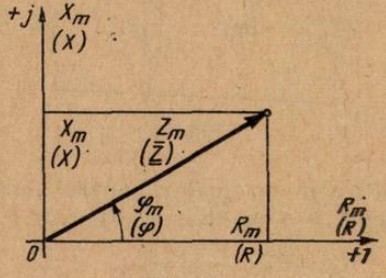


Fig. 2

din care rezultă unghiurile de defazaj dintre forța $\underline{F}$ și viteza $\underline{V}$ pe de o parte și dintre tensiunea electromotoare $\underline{U}_e$ și curentul $\underline{I}$ pe de altă parte:

$$\cos\varphi_m = \frac{R_m}{Z_m} \text{ și } \cos\varphi = \frac{R}{Z}. \tag{17}$$

Considerînd părțile imaginare ale lui Z_m și Z nule, se obțin condițiile de rezonanță pentru cele două sisteme:

$$m\omega_m = \frac{k}{\omega_m} \text{ și } L\omega = \frac{1}{C\omega}, \tag{18}$$

din care rezultă frecvențele de rezonanță corespunzătoare :

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{și} \quad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{LC}}. \tag{19}$$

Din relațiile prezentate pînă acum, rezultă următoarele analogii :

$$f \triangleq u_e;$$

$$v \triangleq i \quad (x \triangleq q);$$

$$m \triangleq L;$$

$$R_m \triangleq R;$$

$$k \triangleq \frac{1}{C} = s \text{ (elastanța)};$$

$$Z_m \triangleq Z;$$

$$\omega_m \triangleq \omega;$$

$$\nu_m \triangleq \nu;$$

$$\varphi_m \triangleq \varphi.$$

Această schemă de analogie, este întîlnită în literatura de specialitate sub diferite denumiri : analogie directă, analogie forță-tensiune, analogie de impedanță.

Aceluiași sistem mecanic îi corespunde și schema de analogie din fig. 3, în care elementele sînt legate în paralel.

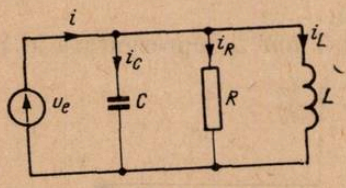


Fig. 3

Ecuația de echilibru a curenților pentru această schemă, obținută prin aplicarea teoremei I-a a lui Kirchhof este :

$$i_C + i_R + i_L = i, \tag{20}$$

căreia îi corespunde ecuația integro-diferențială :

$$C\frac{du}{dt} + \frac{u}{R} + \frac{1}{L}\int_0^t u\,dt = i. \tag{21}$$

Expresia în complex a ecuației (21) are forma :

$$jC\omega\underline{U} + \frac{1}{R}\underline{U} - \frac{j}{L\omega}\underline{U} = \underline{I}, \tag{22}$$

sau :

$$\left[\frac{1}{R} + j\left(C\omega - \frac{1}{L\omega}\right)\right]\underline{U} = \underline{I}, \tag{23}$$

de unde rezultă :

$$\frac{1}{\underline{Z}} = \frac{\underline{I}}{\underline{U}} = \frac{1}{R} + j\left(C\omega - \frac{1}{L\omega}\right). \tag{24}$$

Comparînd relaţiile (7) şi (21), (13) şi (24), rezultă analogiile :

$$f \triangleq i;$$

$$v \triangleq u;$$

$$m \triangleq C;$$

$$R_m \triangleq \frac{1}{R} = G \text{ (conductanţa)}$$

$$k \triangleq \frac{1}{L};$$

$$\underline{Z}_m \triangleq \frac{1}{\underline{Z}} = Y \text{ (admitanţa)}$$

$$\omega_m \triangleq \omega;$$

$$\nu_m \triangleq \nu;$$

$$\varphi_m \triangleq -\varphi.$$

Această schemă de analogie se numeşte analogie inversă, analogie forţă-curent, sau analogie de mişcare.

Se consideră un sistem mecanic format din aceleaşi elemente ca şi sistemul din fig. 1, a, dar legate în serie, supus la vibraţii întreţinute de către o forţă perturbatoare armonică de forma (1) (fig. 4). Se consi-

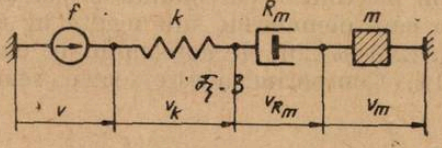


Fig. 4

deră de asemenea circuitul electric din fig. 3.

Ecuaţia de echilibru a vitezelor sistemului mecanic oscilant este :

$$v_k + v_{R_m} + v_m = v, \tag{25}$$

iar ecuaţia integro-difrenţială corespunzătoare mişcării :

$$\frac{1}{k} \cdot \frac{df}{dt} + \frac{1}{R_m} f + \frac{1}{m}\int_0^t f dt = v. \tag{26}$$

Pentru circuitul electric corespund relaţiile (20) şi (21). Expresia în complex a ecuaţiei (26) este următoarea :

$$j\frac{1}{k}\omega_m \underline{F} + \frac{1}{R_m}\underline{F} - j\frac{1}{m\omega_m}\underline{F} = \underline{V}, \tag{27}$$

sau

$$\left[\frac{1}{R_m} + j\left(\frac{1}{k}\omega_m - \frac{1}{m\omega_m}\right)\right]\underline{F} = \underline{V} \tag{28}$$

de unde

$$\frac{1}{\underline{Z}_m} = \frac{\underline{V}}{\underline{F}} = \frac{1}{R_m} + j\left(\frac{1}{k}\omega_m - \frac{1}{m\omega_m}\right). \tag{29}$$

Relaţiilor (27), (28) şi (29) le corespund în circuitul electric relaţiile : (22), (23) şi (24).

Comparînd aceste relaţii, rezultă analogiile :

$$f \triangleq u;$$

$$v \triangleq i;$$

$$m \triangleq L;$$

$$R_m \triangleq R;$$

$$\frac{1}{k} \triangleq C \quad \left(\frac{1}{k} \text{ — complianţa}\right)$$

$$\underline{Z} \triangleq \underline{Z}$$

$$\omega_m \triangleq \omega;$$

$$\nu_m \triangleq \nu;$$

$$\varphi_m \triangleq \varphi.$$

În acest caz, avem deci o schemă electrică de analogie forţă-tensiune.

Aceluiaşi sistem mecanic îi corespunde şi schema electrică de analogie din fig. 1, b în care elementele sînt legate în serie.

Relaţiilor (27), (28) şi (29), le corespund în circuitul electric relaţiile : (10), (12) şi (14). Comparînd aceste relaţii, rezultă analogiile :

$$f \triangleq i;$$

$$v \triangleq u_e;$$

$$m \triangleq C;$$

$$\frac{1}{R_m} \triangleq R \quad \left(\frac{1}{R_m} = G_m \text{ — conductanţa mecanică}\right)$$

$$\frac{1}{k} \triangleq L;$$

$$\frac{1}{\underline{Z}_m} \triangleq \underline{Z} \quad \left(\frac{1}{\underline{Z}_m} = \underline{Y}_m \text{ — admitanţa mecanică}\right);$$

$$\omega \triangleq \omega;$$

$$\nu_m \triangleq \nu;$$

$$\varphi_m \triangleq -\varphi.$$

În acest caz avem o schemă electrică de analogie forță-curent.

Analogia dintre vibrațiile mecanice și cele electrice permite rezolvarea cu ușurință a unor probleme de vibrații mecanice, produse de sisteme mecanice complexe prin transpunerea acestora în scheme electrice echivalente, pe care se continuă studiul vibrațiilor sistemelor mecanice. Dificultatea problemei constă însă în a găsi schema electrică corespunzătoare sistemului mecanic oscilant. În acest sens, în cele ce urmează se prezintă o regulă concretizată în figurile : 1, a ; 1, b și 3 pe de o parte și figurile : 4, 3 și 1, b pe de altă parte :

1. În cazul în care fiecare element al unui sistem mecanic vibrant se deplasează cu aceeași viteză, schema electrică analogă trebuie astfel concepută încît :

— pentru analogia forță-tensiune ($v \triangleq i$), curentul ce străbate întregul circuit trebuie să rămînă același, condiție îndeplinită de către un circuit electric serie ; prin urmare unui sistem mecanic cu elementele legate în paralel îi corespunde un circuit electric cu elementele legate în serie ;

— pentru analogia forță-curent ($v \triangleq u_e$) căderile de tensiune pe elementele componente ale circuitului electric trebuie să fie aceleași, condiție îndeplinită de către un circuit electric cu elementele legate în paralel ; prin urmare unui sistem mecanic cu elementele legate în paralel îi corespunde un circuit electric cu elementele legate în paralel.

2. În cazul în care fiecare element al sistemului mecanic vibrant este solicitat de aceeași forță, egală cu forța exterioară perturbatoare, schema electrică analogă trebuie astfel concepută încît :

— pentru analogia forță-tensiune ($f \triangleq u_e$), căderile de tensiune pe elementele componente ale circuitului electric trebuie să fie aceleași condiția pe care o îndeplinește un circuit electric cu elementele legate în paralel ; prin urmare, unui sistem mecanic cu elementele legate în serie îi corespunde un circuit electric cu elementele legate în paralel

— pentru analogia forță-curent ($f \triangleq i$), curentul care străbate întregul circuit trebuie să rămînă același, condiție pe care o îndeplinește un circuit electric cu elementele legate în serie ; prin urmare, unui sistem mecanic cu elementele legate în serie îi corespunde un circuit electric cu elementele legate în serie.

Pentru ca un sistem mecanic oscilant, ale cărui vibrații au loc conform relației (4) să fie echivalent cu un circuit electric oscilant ale cărui oscilații se produc conform relației (6), este necesar să se stabilească corespondența dintre parametrii mecanici și cei electrici ai celor două sisteme oscilante. Pentru aceasta ecuațiile (4) și (6) trebuie scrise în formă adimensională. În acest scop se notează în sistemul mecanic :

$$x = x_0 \, \xi \quad \text{și} \quad t = t_0 \, \tau, \tag{30}$$

unde x_0 și t_0 sînt mărimi caracteristice lungimii și timpului, de exemplu, x_0 — amplitudinea, iar t_0 — perioada vibrațiilor. Evident, ξ și τ sînt mărimi adimensionale.

Din relațiile (30), prin derivare se obține :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x_0}{t_0} \cdot \frac{d\xi}{d\tau}, \quad \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{x_0}{t_0^2} \cdot \frac{d^2\xi}{d\tau^2}. \tag{31}$$

Ținînd seama de relațiile (30) și (31), ecuația (4) devine :

$$m \frac{x_0}{t_0^2} \cdot \frac{d^2\xi}{d\tau^2} + R_m \frac{x_0}{t_0} \cdot \frac{d\xi}{d\tau} + k x_0 \xi = F_m \sin \omega_m t, \tag{32}$$

de unde :

$$\frac{d^2\xi}{d\tau^2} + 2 \alpha t_0 \frac{d\xi}{d\tau} + \beta^2 t_0^2 \xi = \gamma \frac{t_0^2}{x_0} \sin \omega_m t, \tag{33}$$

unde s-a notat :

$$\frac{R_m}{m} = 2 \alpha ; \quad \frac{k}{m} = \beta^2 ; \quad \frac{F_m}{m} = \gamma. \tag{34}$$

În sistemul electric se notează :

$$q = q_0 \xi ; \quad t = t_0^* \tau, \tag{35}$$

unde q_0 și t_0^* sînt sarcina maximă și perioada oscilației, caracteristice pentru sistemul electric oscilant.

Din relațiile (35) rezultă prin derivare :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{q_0}{t_0^*} \cdot \frac{d\xi}{d\tau} \text{ și } \frac{d^2q}{dt^2} = \frac{q_0}{t_0^{*2}} \cdot \frac{d^2\xi}{d\tau^2}, \tag{36}$$

iar ecuația (6) devine :

$$L \frac{q_0}{t_0^{*2}} \cdot \frac{d^2\xi}{d\tau^2} + R \frac{q_0}{t_0^*} \cdot \frac{d\xi}{d\tau} + \frac{q_0}{C} \xi = U_{em} \sin \omega t, \tag{37}$$

de unde :

$$\frac{d^2\xi}{d\tau^2} + 2 \alpha' t_0^* \frac{d\xi}{d\tau} + \beta'^2 t_2^{*2} \xi = \gamma' \frac{t_0^{*2}}{q_0} \sin \omega t, \tag{38}$$

unde :

$$\frac{R}{L} = 2 \alpha' ; \quad \frac{1}{CL} = \beta'^2 ; \frac{U_{em}}{L} = \gamma'. \tag{39}$$

Comparînd ecuațiile (33) și (38), rezultă egalitățile :

$$\alpha t_0 = \alpha' t_0^* ; \quad \beta^2 t_0^2 = \beta'^2 t_0^{*2} ; \quad \gamma \frac{t_0^2}{x_0} = \gamma' \frac{t_2^{*2}}{q_0}, \tag{40}$$

sau :

$$\frac{R_m}{m} t_0 = \frac{R}{L} t_0^* ; \quad \frac{k}{m} t_0^2 = \frac{1}{CL} t_0^{*2} ; \quad \frac{F_m}{m} \cdot \frac{t_0^2}{x_0} = \frac{U_{em}}{L} \cdot \frac{t_0^{*2}}{q_0}. \tag{41}$$

Relațiile (41) oferă posibilitatea determinării parametrilor sistemului electric, R, L și C, cunoscînd parametrii mecanici R_m, m, k și F.

Pe baza celor arătate, apare evidentă analogia dintre principiul lui d'Alembert și principiul lui Newton pe de o parte și teoremele lui Kirchhoff și legea inducției electromagnetice pe de altă parte.

Pe baza analogiilor deduse în lucrare se pot pune în evidență și alte analogii mecanice și electrice, care există între o serie de mărimi mecanice și electrice, ca de exemplu : puterea mecanică și puterea electrică, energia mecanică și energia electrică etc.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Bădărău E.* și *Grumăzescu M.*: Bazele acusticii moderne, București, Editura Academiei R.S.R., 1962.
[2] *Boiangiu D., Nicolaev E.* și *Nită C.*: Instrumente, dispozitive și mașini matematice, București, Editura tehnică, 1963.
[3] *Bărbulescu N.* și alții: Fizica, vol. I, București, Editura didactică și pedagogică, 1964.
[4] *Buzdugan Gh.*: Măsurarea vibrațiilor mecanice, București, Editura tehnică, 1964.
[5] *Hamburger L.* și *Buzdugan Gh.*: Teoria vibrațiilor, Bucur[ști, Editura tehnică, 1958.
[6] *Salyi I., Lengestan, Kézirat*: Tankönyvkiado, Budapest, 1963.
[7] *Tong, N. Kin*: Mechanical Engineering, John Wiley — Sons Inc, New York, London 1960.
[8] *Timotin A.* și alții: Lecții de bazele electrotehnicii vol. II, București, Editura didactică și pedagogică, 1964.

METODE DE DETERMINARE A TIMPULUI DE VIAȚĂ A PURTĂTORILOR DE SARCINĂ ÎN SEMICONDUCTORI

V. DR. DOLOCAN
Universitatea București, Facultatea de Fizică

Într-o lucrare anterioară am văzut cum se poate determina timpul de viață a purtătorilor de sarcină din studiul cineticii fotoconducției (1).

În această lucrare vom studia determinarea timpului de viață din măsurarea fotoconducției staționare, a efectului fotoelectromagnetic, prin metoda Valdes și din măsurarea capacității și rezistenței diferențiale în joncțiuni p—n.

I. *Fotoconducția staționară*

Pentru determinarea τ din fotoconducția staționară se măsoară fie curentul de fotoconducție de scurtcircuit, fie tensiunea de fotoconducție (căderea de tensiune pe probă datorită iluminării) fie căderea de tensiune de pe o rezistență legată în serie cu proba. Curentul de scurtcircuit i_{FC} se măsoară cu ajutorul unui galvanometru legat în serie cu proba și cu sursa de alimentare (fig. I). Măsurarea curentului de scurtcircuit este folosită în cazul cînd fotoconductibilitatea este mult mai mare decît conductibilitatea probei la întuneric ($\Delta\sigma \gg \sigma_0$) și numai la probe de rezistivitate mare pentru ca impedanța galvanometrului să fie mult mai mică decît rezistența probei. Curentul de fotoconducție de scurtcircuit este dat de expresia (A21) [2] care în cazul neglijării recombinării de suprafață devine

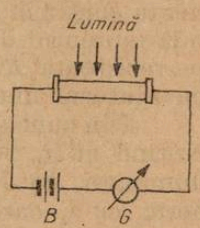


Fig. 1. Schema instalației de măsură a curentului de scurtcircuit de fotoconducție.

$$i_{FC} = \left(1 + \frac{1}{b}\right) e I \mu E_x \tau_{FC} \qquad (1)$$

Cunoscînd mobilitatea electronilor, μ, raportul mobilităților electronilor și găurilor, b, numărul de perechi electron-gaură create în unitatea de timp într-un cm^3 prin iluminare, I, și cîmpul electric prin probă, E, din măsurarea i_{FC} găsim (1) timpul de viață fotoconductiv, τ_{FC}.

În semiconductorii de rezistivitate mică în care $\sigma_0 \gg \Delta\sigma$, cînd nu putem scurtcircuita proba cu un galvanometru, se măsoară tensiunea

de fotoconducție care este produsul dintre curentul de scurtcircuit și rezistența probei. În regim de iluminare continuă (nemodulată) se măsoară întîi căderea de tensiune de pe probă la întuneric apoi căderea de tensiune în prezența iluminării, cu ajutorul unui potențiometru, și diferența lor ne dă chiar tensiunea de fotoconducție. Se poate folosi însă o metodă în care să măsurăm numai tensiunea de fotoconducție fără a mai măsura și tensiunea de întuneric și anume prin modularea intensității luminii. Schema de măsură se vede pe fig. 2. Lumina modulată

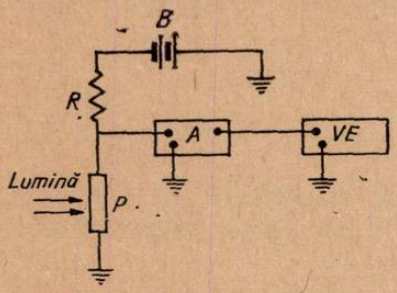


Fig. 2. Schema instalației de măsură a tensiunii de fotoconducție.

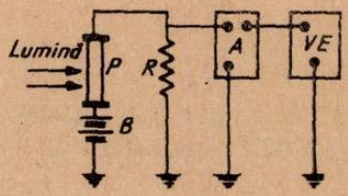


Fig. 3. Scnema instalației de măsură a fotoconducției, $\Delta\sigma$.

cade pe proba P. În serie cu sursa de alimentare și cu proba se introduce o rezistență mare, R, pentru stabilitatea curentului. Semnalul cules de pe probă trece printr-un amplificator (A) de zgomot mic și este măsurat cu un voltmetru electronic (VE). Tensiunea de fotoconducție V_{FC} este legată de timpul de viață a purtătorilor de sarcină prin relația (A 24) [2]. Cînd recombinarea de suprafață este neglijabilă,

$$V_{FC} = I \frac{L E_x}{p_0 \cdot d} \frac{b+1}{bc+1} \tau_{FC} \tag{2}$$

Din (2) putem determina τ_{FC} cunoscînd celelalte mărimi.

Se poate măsura căderea de tensiune variabilă v de pe o rezistență R în serie cu proba (fig. 3). Cînd lumina este modulată, peste componenta continuă a curentului din circuit se suprapune o componentă variabilă (curentul de fotoconducție) care dă o cădere de tensiune variabilă v pe rezistența R. Această cădere de tensiune este amplificată și măsurată cu ajutorul unui voltmetru electronic.

Din cunoașterea tensiunii v putem determina $\sigma\Delta$ după cum urmează. Notînd cu r_0 rezistența probei la întuneric, cu Δr variația acesteia la iluminare, cu V tensiunea sursei de alimenare, cu i_i curentul de întuneric, cu i_L curentul la iluminare, putem scrie relațiile [3]

$$v = (i_L - i_i)\, R,$$

$$i_L = \frac{V}{R + r_0 - \Delta r}, \quad i_i = \frac{V}{R + r_0}.$$

și deci

$$v = V R \frac{\Delta r}{(R + r_0 - \Delta r)(R + r_0)}$$

de unde scoatem

$$\Delta r = \frac{v\,(R + r_0)^2}{VR + v\,(R + r_0)} \tag{3}$$

Pe de altă parte

$$\Delta\sigma = \sigma_L - \sigma_0 = \frac{1}{r_0 - \Delta r} - \frac{1}{r_0} = \frac{\Delta r}{r_0\,(r_0 - \Delta r)}$$

De aici rezultă

$$\Delta r = \frac{r_0^2\,\Delta\sigma}{1 + r_0\,\Delta\sigma} \tag{4}$$

Egalînd (3) cu (4) obţinem

$$\Delta\sigma = \frac{v\,(R + r_0)^2}{r_0^2\,VR - vr_0R\,(r_0 + R)} \tag{5}$$

Pentru a găsi $\Delta\sigma$ trebuie să cunoaştem pe lîngă v, tensiunea de alimentare V, rezistenţa probei la întuneric r şi rezistenţa de sarcină R. Relaţia (5) se simplifică pentru anumite valori ale rezistenţei R. Cînd R este mic, $R \ll (r_0 - \Delta r)$, rezultă din (5)

$$\Delta\sigma = \frac{v}{V \cdot R} \tag{6}$$

Acest regim în care există o legătură liniară între fotoconducţie şi semnal se numeşte regimul cîmpului constant.

Pentru $R \ll r_0 - \Delta r$, iluminarea probei nu conduce la o redistribuire esenţială a cîmpului electric între probă şi rezistenţa de sarcină şi deci cîmpul în probă rămîne constant. Pentru $R \gg r_0$, curentul prin probă, $J = \frac{V_0}{R + r_0} \simeq \frac{V_0}{R}$, practic nu se schimbă şi acesta se numeşte regimul curentului constant. În acest caz, din (5) avem

$$\Delta\sigma = \frac{vR}{r_0\,(Vr_0 - vR)} \tag{7}$$

Şi acest caz se foloseşte uneori în practică deşi nu există liniaritate între $\Delta\sigma$ şi v.

Totuşi, pentru orice valoare a lui R, $\Delta\sigma$ poate depinde liniar de v dacă $\Delta\sigma \ll \sigma_0$, după cum reiese din (5)

$$\Delta\sigma = \left(1 + \frac{R}{r_0}\right)^2 \frac{v}{R \cdot V} = \text{const.}\ v \tag{8}$$

Valoarea maximă a semnalului v pentru $\Delta\sigma$ dat, se obţine pentru o rezistenţă de sarcină R

$$R = \frac{1}{\sigma_0} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}}} \tag{9}$$

Valoarea lui R (9) pentru maximul de sensibilitate se găseşte derivînd v (5) în raport cu R şi egalînd dv/dR cu zero. Pentru $\Delta\sigma \ll \sigma_0$ rezultă din (62) $R = r_0$. Deci pentru o anumită valoare a fotoconducţiei semnalul cules este maxim cînd rezistenţa de sarcină R este egală cu rezistenţa probei. În acest caz rezultă din (8)

$$\Delta\sigma = \frac{4}{RV} v = \frac{4\,\sigma_0}{V} v \tag{10}$$

Fotoconductibilitatea $\Delta\sigma$ este legată de timpul de viaţă prin expresia

$$\Delta\sigma = L\left(1 + \frac{1}{b}\right) e\mu I \tau_{FC} \tag{11}$$

ţinînd cont de (1) şi punînd $i_{FC} = \Delta\sigma \cdot Ex$.

Din (11) putem determina τ cunoscînd celelalte mărimi.

În toate măsurătorile se evită iluminarea contactelor prin acoperirea acestora, pentru a se evita fenomenele fotoelectrice de contact. Căderea de tensiune pe porţiunea iluminată se măsoară cu ajutorul a două sonde fixate pe faţa opusă celei iluminate (fig. 7). Din cele de mai sus rezultă că determinarea lui τ din măsurarea fotoconducţiei staţionare necesită şi alte măsurători şi anume de concentraţie, de rezistivitate, de intensitate a luminii şi de randament cuantic.

Măsurarea concentraţiei şi rezistivităţii se face după metodele obişnuite. Intensitatea luminii se determină cu ajutorul unui termoelement sau cu ajutorul unui bec de tungsten etalonat. Randamentul cuantic se presupune în general egal cu unitatea. Randamentul cuantic η se poate determina din partea de început din ramura de creştere a curbei de relaxare (fig. I) [1]. Pentru t mic, (9) [1] se dezvoltă în serie şi rezultă $\Delta n = \alpha\eta I t$, de unde cunoscînd αI putem determina η

$$\eta = \frac{1}{\alpha I}\frac{\Delta n}{t} = \frac{1}{\alpha I} \operatorname{tg} \theta$$

B. *Metoda Valdes*

Prin metoda Valdes [4] se determină lungimea de difuzie a purtătorilor de sarcină minoritari, care este direct legată de timpul de viaţă a acestora. Pentru a înţelege în ce constă această metodă să considerăm

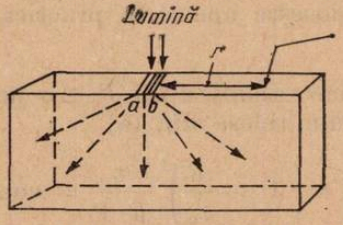


Fig. 4. Modelul matematic în metoda Valdes.

un semiconductor pe care să-l iluminăm numai într-o regiune îngustă ab (fig. 4). Purtătorii de neechilibru apăruţi în această regiune vor difuza în tot volumul semiconductorului. Variaţia în timp a concentraţiei purtătorilor este determinată de generarea, recombinarea şi deplasarea lor

ceea ce se exprimă prin ecuația de continuitate (conservarea sarcinii) care, pentru electroni, se scrie

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \alpha\eta I - \frac{\Delta n}{\tau} + \frac{1}{e} div \vec{j} \tag{12}$$

La cîmp electric mic curentul $\vec{j}$ este determinat de difuzia purtătorilor minoritari, de exemplu a electronilor în materialul de tip p

$$\vec{j} = eDn \text{ grad } \Delta n \tag{13}$$

În condiții staționare, în regiunea neiluminată, ec. 12 se scrie

$$D\nabla^2(\Delta n) - \frac{\Delta n}{\tau} = 0 \tag{14}$$

Luînd axa $r = 0$ pe linia de iluminare și folosind aproximația fluxului radial, ec. 14 se poate exprima în coordonate cilindrice

$$\frac{d^2(\Delta n)}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d(\Delta n)}{dr} - \frac{\Delta n}{L_n^2} = 0 \tag{15}$$

unde $L_n = \sqrt{D\tau}$. Soluția ec. (15) este de forma

$$\Delta n(r) = (\Delta n)_0 \, iH_0^{(1)}\left(i\frac{r}{L_n}\right) \tag{16}$$

cu condițiile la limită

$$\Delta n = (\Delta n)_0 H_0^{(1)}\left(i\frac{r_0}{L_n}\right) \qquad \text{la } r = r_0$$

$$\Delta n = 0 \text{ pentru } r \to \infty$$

unde $H_0^{(1)}$ sînt funcțiile Hankel de argument imaginar care sînt tabelate [5]. Reprezentînd grafic $ln\Delta n = f(r)$, panta curbei în fiecare punct este

$$\frac{dln\Delta n(r)}{dr} = \frac{1}{L_n}\frac{H_1^{(1)}\left(i\frac{r}{L_n}\right)}{iH_1^{(1)}\left(i\frac{r}{L_n}\right)} \tag{17}$$

de unde cunoscînd $\Delta n(r)$ și distanța r putem determina L_n.

În cazul unidimensional,

$$\Delta n = (\Delta n)_0 e^{-r/L_n} \tag{18}$$

unde $(\Delta n)_0$ este concentrația purtătorilor în punctul $r = 0$ (a sau b pe fig. 4) L_n se numește lungime de difuzie și reprezintă distanța pînă la care concentrația purtătorilor de neechilibru scade de „e" ori (18).

În cazul unidimensional (71) panta dreptei $ln\Delta n = f(r)$ este chiar $1/L_n$. Dacă cunoaștem deci distribuția concentrației purtătorilor pe distanța r și această distanță, putem determina L_n.

Acest lucru se realizează practic prin metoda spotului mobil a lui Valdes. Schema instalației se vede pe fig. 5.

Lumina de la sursa S, focalizată cu un sistem de lentile și modulată cu ajutorul unui disc cu găuri acționat de un motor cade pe proba semiconductoare sub forma unei fîșii înguste pe toată lățimea ei. Lățimea fascicolului luminos se reglează cu ajutorul unei fante. Pe probă se fixează o sondă colectoare și sistemul probă-sondă se polarizează în

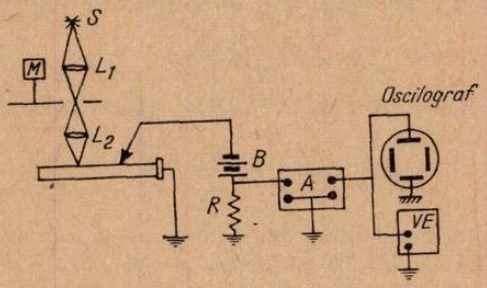


Fig. 5. Schema instalației de măsură a lungimii de difuzie a purtătorilor de sarcină prin metoda Valdes.

sens invers cu ajutorul bateriei B. Curentul care trece prin circuit va fi proporțional cu concentrația purtătorilor din punctul unde este fixată sonda și deci și căderea de tensiune v de pe rezistența R va fi proporțională cu Δn. Tensiunea v, după ce este amplificată cu ajutorul amplificatorului A se aplică la un osciloscraf, un voltmetru electronic sau un galvanometru vibrațional.

Proba, împreună cu sonda colectoare se deplasează față de spotul luminos cu ajutorul unui șurub micrometric astfel că se fac măsurători la diferite distanțe față de suprafața iluminată. Se trasează grafic $lnv = f(r)$. Cum

$$lnv \sim ln\Delta n = \text{const.} - \frac{r}{L_n}$$

din panta dreptei se determină lungimea de difuzie și cunoscînd coeficientul de difuzie D găsim timpul de viață a purtătorilor τ. Teoria dezvoltată mai sus presupune că fîșia luminoasă este o linie infinită ceea ce impune condiția ca lărgimea ei să fie mai mică decît $\frac{1}{5}\ r_{min}$ și lungimea ei (lățimea probei) să fie mai mare decît 4 r_{max}. Pe de altă parte r_{max} este limitat de valoarea semnalului cules care nu trebuie să fie mai mic decît de trei ori valoarea semnalului de zgomot. r_{min} și r_{max} sînt valorile lui r între care se fac măsurătorile. De asemenea lungimea probei trebuie să fie suficient de mare astfel ca banda luminoasă și colectorul să fie așezate la o distanță mai mare de 1,5 L_n de marginile cristalului pentru ca să nu intervină purtătorii reflectați la aceste margini care ar duce la rezultate eronate.

C. *Efectul fotoelectromagnetic*

Efectul fotoelectromagnetic constă în apariția unei căderi de tensiune pe o direcție perpendiculară pe direcția de iluminare și pe direcția cîmpului magnetic ([2], fig. 1). Purtătorii de neechilibru creați de lumină

vor difuza de la suprafaţa iluminată la cea neiluminată pe direcţia Oy. În cîmpul magnetic după axa Oz, electronii şi găurile vor devia în sens invers şi în consecinţă faţa A se va încărca plus şi faţa B, minus. Difuzia purtătorilor pe direcţia Ox va dura pînă cînd cîmpul electric care apare se va opune difuziei în continuare a purtătorilor.

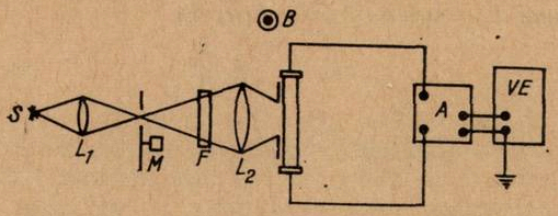


Fig. 6. Schema instalaţiei de măsură a tensiunii fotoelectromagnetice.

Cîmpul electric apărut este sediul unei forţe electromotoare în circuitul exterior care se numeşte tensiunea electromagnetică şi este dată de expresia (A 29) [2] care pentru recombinare la suprafaţă neglijabilă devine

$$V_{FEM} = IBL_D^* \frac{L}{p_0 d} \frac{b+1}{bC+1} \tag{19}$$

Determinarea lungimii de difuzie L_D^* este legată de cunoaşterea tensiunii fotoelectromagnetice, a intensităţii luminii, a intensităţii cîmpului magnetic, a concentraţiei purtătorilor de sarcină şi a mobilităţilor acestora. Măsurînd V_{FEM} şi celelalte mărimi care intervin în (72) se poate determina L_D^*. Schema instalaţiei de măsură a V_{FEM} se vede pe fig. 6. Lumina de la sursa S modulată de un disc cu găuri care se roteşte sub acţiunea motorului M este focalizată pe probă cu ajutorul unui sistem de lentile. Se foloseşte un filtru de apă F care nu transmite lungimile de undă mari, pentru ca lumina să fie absorbită numai la suprafaţa semiconductorului. Perpendicular pe planul figurii se aplică cîmpul magnetic B. Pentru a se evita iluminarea contactelor acestea sînt obturate. Căderea de tensiune V_{FEM} este trecută printr-un amplificator şi măsurată cu un voltmetru electronic. Menţionăm că în probele de rezistivităţi suficient de mari se poate măsura curentul de scurtcircuit i_{FEM} (A 27) [2] de unde se poate determina lungimea de difuzie a purtătorilor.

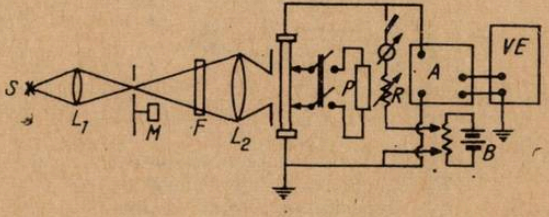


Fig. 7. Schema instalaţiei de măsură a lungimii de a purtătorilor prin metoda compensaţiei.

Dacă nu există fenomene de alipire $\tau_n = \tau_p = \tau_{FEM} = \tau_{Fc}$ şi în acest caz pentru măsurarea lungimii de difuzie se poate folosi o metodă de compensare a tensiunii de fotoconducţie cu tensiunea fotoelectromagnetică, cu ajutorul instalaţiei dată în fig. 7. Schema din fig. 7 are

în plus față de schema din fig. 6 un circuit de alimentare cu tensiune continuă de la bateria B, și un potențiometru compensator P cu care se măsoară căderea de tensiune continuă pe probă. Se reglează mărimea și sensul curentului prin probă astfel încît tensiunea V_{FC} să fie egală și de semn contrar cu tensiunea V_{FEM} și deci valoarea semnalului cules să fie zero.

În acest caz L_D^* este dată de expresia

$$L_D^* = LB \frac{D}{W} \tag{20}$$

care se obține egalînd (A 27) cu (A 29) [2].

Metoda compensației are avantajul că pentru determinarea lungimii de difuzie nu mai este nevoie să cunoaștem intensitatea luminii, randamentul cuantic și viteza de recombinare la suprafață care se elimină prin egalarea celor două tensiuni V_{FC} și V_{FEM}.

W din (20) este căderea de tensiune continuă pe probă.

Măsurarea timpului de viață din efectul fotoelectromagnetic sau prin metoda compensației (cînd nu există fenomene de alipire) are un grad de precizie mai mare decît măsurarea din fotoconducție deoarece în V_{FC} intervine τ pe cînd în lungimea de difuzie intervine $\tau^{1/2}$. La intensități mari de iluminare și probe subțiri ($d/L_D^* \ll 1$), în absența fenomenelor de alipire [6],

$$V_{FEM} = lBs_d \tag{21}$$

unde s_d este viteza de recombinare la suprafața neiluminată care se poate determina direct din măsurarea V_{FEM}.

D. *Determinarea τ în joncțiuni $p-n$*

Într-o joncțiune $p-n$ la semnal variabil, la nivel de injecție mic și la curenți mari, timpul de viață este legat de capacitatea de difuzie și rezistența diferențială a joncțiunii prin relația [2]

$$\sqrt{\frac{C_{dif}}{R}} = \frac{e}{KT}(I + I_s)\sqrt{\frac{\tau_p}{2}} \tag{22}$$

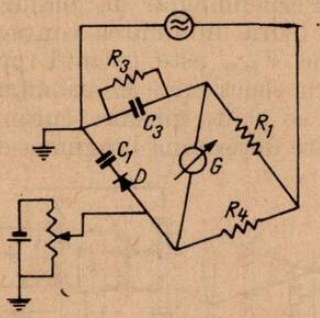


Fig. 8. Punte în curent alternativ; R_1, R_3, R_4 rezistențe cunoscute, C_3 = capacitate etalon, C_1 = capacitate de blocaj, D = dioda, B = = baterie, G = galvanometru.

Măsurînd C_{dif} și R funcție de curent și reprezentînd grafic $\sqrt{\frac{C_{dif}}{R}} = f(I)$ din panta dreptei se poate determina valoarea timpului de viață a găurilor. Măsurarea C_{dif} și R se face cu o punte în curent alternativ (fig. 8)

folosind un circuit de polarizare a diodei în sens direct. La echilibrul punții,

$$C_{dif} = \frac{R_1}{R_4} C_3, \quad R = \frac{R_3 R_4}{R_1} \tag{23}$$

cînd $C_1 \gg C_{dif}$.

BIBLIOGRAFIE

[1] *V. Dr. Dolocan* : Rev. Fizică Chimie, seria A.
[2] *V. Dr. Dolocan* : Rev. Fizică Chimie, seria A.
[3] *C. M. Росевкин*, Фотоэлектрические явления в полупроводниках Москва 1963.
[4] *L. Valdes* : Proc. I.R.E., 40, 1420 (1952).
[5] *Е. Янке, Ф, Емде*, Таблицы функцуии с формулами и кривами Физмашиз, 1959.
[6] *O. Garreta, J. Grosvalet* : Progress in Semiconductors I, 165 (1956).

CÎTEVA PROBLEME PRIVIND STUDIUL REACȚIILOR ION-MOLECULĂ

EMILIA CONSTANTIN
Universitatea „Babeș-Bolyai", Cluj

În lucrarea de față se face o prezentare a metodelor experimentale ce se folosesc în determinarea secțiunilor eficace ale reacțiilor ion moleculă (R.I.M.). Materialul prezentat se referă în mod special la reacțiile de transfer de particulă și la reacțiile de disociere.

Caracterizarea reacțiilor ion — moleculă

Dacă presiunea gazului din sursa de ioni dela un spectrometru de masă este mică (10^{-6} mm Hg.), spectrul de masă conține numai ionii primari. Astfel, în cazul metanului, dacă ionizarea se face cu electroni, spectrul este format din ionii CH_4^+ rezultați din ionizarea metanului și din ionii fragmente CH_3^+, CH_2^+, CH^+, C^+ rezultați din disocierea lui CH_4^+.

Creșterea presiunii în sursa de ioni determină creșterea sau scăderea abundenței ionilor primari și apariția ionilor secundari. Ionii secundari sînt rezultatul reacțiilor care au loc între ionii primari și moleculele de gaz. Astfel, ionii CH_4^+, întîlnind molecule neutre de metan pot ceda un proton sau pot lua de la molecula neutră un atom de hidrogen : $CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+$. Astfel de reacții de transfer, care duc la formarea unor ioni mai grei decît ionii primari, au loc, obișnuit, la energii mici.

La energii mari (mii de eV.) apar reacțiile de disociere al căror rezultat este formarea unor ioni mai ușori decît ionii reactanți : $CH_4^+ \rightarrow CH_3^+$, $CH_4^+ \rightarrow CH_2^+$. Aceste reacții pot avea loc în domeniul de accelerare, în analizor sau în intervalul dintre ele. Din această cauză, într-un spectrometru de masă static, obișnuit, produsele disocierii apar la numere de masă neîntregi, sub formă de picuri metastabile. Procesele de disociere nu sînt total excluse nici la energii mici, dar, în general, fenomenul este caracteristic energiilor mari.

În afara reacțiilor descrise, între ioni și molecule pot avea loc reacții de schimb de sarcină : $CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_4 + CH_4^+$. Probabilitatea reacției depinde de diferența dintre energia de ionizare a moleculei și energia de recombinare a ionului. Ea devine maximă atunci cînd această diferență este nulă (transfer rezonant de sarcină).

În cele de mai sus s-au prezentat reacțiile ion-moleculă în legătură cu fenomenele observate în spectometrul de masă. Dar R.I.M. nu apar numai în spectrometrele de masă. Ele sînt fenomene caracteristice unui anumit domeniu de presiune a gazului, unei anumite energii a ionului „părinte" și apar întotdeauna cînd aceste condiții sînt îndeplinite. Astfel, ele se pot observa în fenomenele de radioliză sau în experiențele efectuate cu fascicole moleculare ; R.I.M. au loc de asemenea în atmosfera înaltă. Spectrometrul de masă oferă avantajul separării ionilor după masa specifică și posibilitatea determinării abundenței fiecărui tip de ioni. După cum se va vedea, un studiu cantitativ este destul de dificil chiar cu această tehnică deoarece se impune obținerea unor fascicole ionice primare puternice, cu energia cinetică cunoscută. În același timp, deoarece abundența ionilor secundari este în multe cazuri mică, se cere folosirea unor metode de mare sensibilitate pentru detectarea lor.

Cu toate aceste dificultăți de ordin experimental, studiul R.I.M. cunoaște o dezvoltare rapidă determinată de problemele care se pun în legătură cu mecanismul reacției, structura stării intermediare sau cele privind structura produșilor reacției. Aceștia, în majoritatea cazurilor sînt compuși în care speciile atomice se află în proporții diferite de cele caracteristice stărilor stabile : CH_5^+ (din reacția lui CH_4^+), $C_2H_3^+$ (din $C_2H_2^+$), $C_4H_2^+$ și $C_4H_3^+$ (din $C_2H_2^+$) etc. Studiul R.I.M. este susținut deasemenea de consecințele pe care le are soluționarea problemelor din acest domeniu pentru celelalte domenii care implică R.I.M.

Determinarea secțiuni eficace în cazul reacțiilor simple

Orice reacție ion-moleculă este caracterizată de o secțiune eficace de reacție care corespunde suprafeței pe care o prezintă molecula pentru reacția respectivă. Secțiunea eficace este proporțională cu probabilitatea de reacție.

Dacă scăderea abundenței unui tip de ioni primari este egală cu creșterea abundenței unei anumite specii secundare :

$$i_{po} - i_p = i_s \tag{1}$$

și :

$$i_s = i_{po}(1 - e^{-\tau n x}) \tag{2}$$

unde i_{po} este curentul ionilor primari pentru $x = 0$, adică în planul de formare, i_p curentul ionilor primari la distanța x, i_s curentul ionilor secundari, x distanța de reacție, n concentrația gazului, iar τ secțiunea eficace de reacție (43).

Această formulă permite determinarea secțiunii eficace de formare a ionilor secundari, τ. Astfel, din (2) rezultă expresia generală :

$$\tau = -\frac{1}{nx} ln\left(1 - \frac{i_s}{i_p}\right) \tag{3}$$

care, în cazul presiunilor mici ($n \times \tau \gg 1$) ia forma :

$$\tau = \frac{i_s}{i_p} \frac{1}{nx} \tag{4}$$

sau :

$$\tau = \frac{i_s}{i_{po}} \frac{1}{nx} \tag{5}$$

dacă se poate considera $i_p \cong i_{po}$.

Aceste relații sînt valabile în ipoteza că dintr-un anumit tip de ioni primari apare numai un singur tip de ioni secundari. În realitate situația poate fi mult mai complicată, adică ionul primar poate avea mai multe canale de reacție, concurente. În acest caz, τ, definit mai sus, are cu exclusivitate semnificația de secțiune eficace de formare a ionului secundar, iar pentru caracterizarea consumării ionului primar se introduce (39, 45) secțiunea eficace totală pentru reacțiile acestuia τ_p^T. Ecuația de atenuare a fascicolului ionic primar va fi atunci :

$$i_p = i_{po}\, e^{-\tau_p^T nx} \tag{6}$$

Din relațiile 3, 4, 6, rezultă că pentru a se găsi secțiunea eficace pe cale experimentală este necesar să se reprezinte $ln\,(1 - i_s/i_p)$, i_s/i_p sau $ln \dfrac{i_p}{i_{po}}$ în funcție de concentrația gazului din camera în care are loc reacția. Panta dreptei reprezentative este produsul $x\tau$.

Determinarea secțiunilor eficace în cazul reacțiilor consecutive

La presiuni mai mari (10^{-1} mm Hg) ionii secundari pot reacționa cu moleculele de gaz dînd ionii terțiari. Din această cauză intensitatea lor, la un moment dat, va depinde de numărul de ioni secundari ce se formează și de numărul ionilor secundari care dispar prin reacții. Variația intensității fascicolului cu distanța se poate reprezenta prin relația :

$$\frac{di_s}{dx} = \tau_p n - \tau_s^T n$$

unde τ_p este secțiunea parțială a ionilor primari pentru reacția care duce la apariția ionilor secundari considerați, iar τ_s^T secțiunea eficace totală de dispariție a ionilor secundari. Integrînd, se găsește (39) :

$$i_s = \frac{i_{po}\, \tau_p}{\tau_p^T - \tau_p} \left(e^{-\tau_p nx} - e^{-\tau_s^T nx} \right) \tag{7}$$

Dacă ionii terțiari reacționează cu moleculele de gaz, intensitatea fascicolului terțiar, la distanța x va fi :

$$i_t = i_{po} \left[\frac{\tau_p\, \tau_s}{(\tau_s - \tau_p)(\tau_t^T - \tau_p)} e^{-\tau_p nx} + \frac{\tau_p\, \tau_s}{(\tau_p - \tau_s)(\tau_t^T - \tau_s)} e^{-\tau_s nx} + \right.$$
$$\left. + \frac{\tau_p\, \tau_s}{(\tau_p - \tau_t^T)(\tau_s - \tau_t^T)} e^{-\tau_t^T nx} \right] \tag{8}$$

unde τ_s este secțiunea parțială a ionilor secundari pentru reacția care formează ionii terțiari considerați, iar τ_t^T secțiunea eficace totală pentru ionii terțiari.

Din relațiile 7 și 8 se vede că determinarea secțiunilor τ_s, τ_s^T, τ_t^T, τ_p în cazul general este dificilă. Secțiunile se pot calcula numai în anumite cazuri particulare, cînd, pentru un domeniu de presiune, una dintre reacții este predominantă. Astfel, dacă $\tau_p \gg \tau_s^T$ se găsește:

$$\tau_s^T = ln \frac{i_s}{i_{po}} \frac{1}{nx}$$

Reprezentînd $ln \frac{i_s}{i_{po}}$ în funcție de n se poate determina τ_s^T.

La un spectrometru de masă obișnuit existența reacțiilor consecutive nu este singura cauză a dificultăților ce intervin în determinarea secțiunilor eficace. În cele de mai sus s-a considerat că un ion primar, secundar, sau terțiar este rezultatul unui singur tip de reacție. În realitate este posibil ca diferite reacții să aibă același produs și în acest caz curentul ionic este o sumă de curenți ionici. Stabilirea contribuției fiecărui tip de reacție la curentul considerat este o problemă foarte dificilă și se face cu mari aproximații. Ca exemplu se poate da $m/e = 15$ de la metan la care contribuie: CH_3^+ din fragmentarea metanului, CH_3^+ din reacția: $CH_4^+ + CH_4^+ \rightarrow CH_3^+$, CH_3^+ din descompunerea spontană a lui CH_5^+: $CH_5^+ \rightarrow CH_3^+$ și CH_3^+ din reacția lui CH_5^+ cu moleculele neutre $CH_5^+ + CH_4 \rightarrow CH_3^+$.

O rezolvare parțială a acestei probleme s-a găsit prin introducerea camerelor de ciocnire. Ionii reactanți sînt formați într-o sursă auxiliară, separați într-un analizor de masă și introduși în camera de ciocnire unde se găsește gazul cu care trebuie să reacționeze. Ionii formați în camera de ciocnire sînt identificați cu ajutorul unui al doilea analizor de masă. Pe această cale se evită suprapunerile de ioni din fascicolul reactant și se pot urmări reacțiile. În cazul cînd presiunea din camera de ciocnire este astfel aleasă încît probabilitatea ciocnirii ionilor secundari de moleculele neutre este neglijabilă, la curentul ionilor secundari de un anumit tip se poate adăuga numai un curent ionic provenit din disocieri spontane. În exemplul considerat, dacă se bombardează molecule CH_4 cu ioni CH_4^+, la $m/e = 15$ vor fi numai ionii rezultați din descompunerea lui CH_4 prin ciocniri: $CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_3^+$ și cei din descompunerea spontană a lui CH_5^+ ($CH_5^+ \rightarrow CH_3^+$). Pentru separarea celor două componente este necesar un studiu suplimentar privind disocierea spontană a ionilor în cauză.

Principalele instalații folosit pentru studiul R. I. M.

A. Sprctrometre statice simple

Așa cum s-a arătat, R.I.M. se pot studia cu ajutorul spectrometrelor obișnuite, statice, cărora li se aduc modificări pentru a se lucra la presiuni mari. Astfel, sursele de ioni se fac mai închise pentru a se menține diferența de presiune dintre sursă și analizor. În multe cazuri sursa și analizorul se pompează diferențial. De obicei se studiază R.I.M. care au loc în sursa de ioni. Ionii secundari sînt extrași din sursă, accelerați, focalizați și separați după valoarea lui m/e.

Cu astfel de spectrometre s-au făcut majoritatea observațiilor cu caracter general asupra R.I.M. Astfel, cu ajutorul unui spectrometru Dempster CEC 21—103 A (34) s-au studiat R.I.M. la butadien, acetilenă și amestecuri de metan și acetilenă iar cu spectrometrul Westinghause CV (32, 33) R.I.M. de la metan. Amintim de asemenea spectrometrul folosit de Field și Franklin (35, 36), spectrometrele AEIMS 259 (37) și MS—2—SG

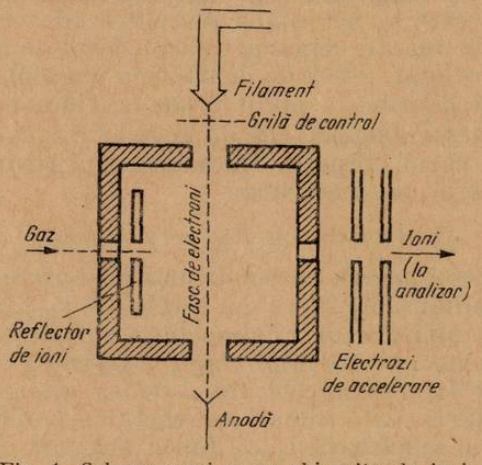


Fig. 1. Schema unei surse obișnuite de ioni.

(38) utilizate pentru presiuni de ordinul 10^{-4} mm Hg., sau spectrometrul cu sector magnetic de 60° folosit de Wexler și Jesse pentru R.I.M. la metan (39).

Se pot da și alte exemple de folosire a spectrometrelor obișnuite cu sector de 90° (40, 41) sau a spectrometrului cicloidal (42). Dar studiul R.I.M. cu aceste spectrometre are o serie de inconveniente. În afară de cele deja prezentate, mai amintim :

1. În tubul analizor există ciocniri elastice, necontrolabile, al căror efect asupra spectrului de masă se stabilește greu.

2. Ionii sînt accelerați chiar în domeniul de reacție.

3. Energia cinetică a ionilor se cunoaște doar aproximativ, după potențialul de la placa reflectoare și distanța acesteia la fanta de extracție.

4. Dacă analizatorul de masă nu e bine separat de sursă pot avea loc reacții și în domeniul ce urmează imediat ieșirii din sursă.

Așa cum s-a arătat, aceste neajunsuri se evită prin folosirea camerelor de ciocnire. Soluții intermediare între spectrometrele avînd surse cu energia ionilor controlată și cele cu reacții localizate. La acestea din urmă (43), ionii se formează prin bombardament electronic și se mișcă pe o distanță cunoscută într-un cîmp electric cunoscut. Pentru a se evita reacțiile din domeniul de accelerare, la ieșirea din sursă, ionii difuzează într-un domeniu împărțit în trei etaje. Domeniul este pompat diferențial și accelerare are loc numai în ultimul etaj.

Pentru reacții de disociere la energii mari (2 000—3 000 eV) s-a folosit un spectometru (44) la care există posibilitatea introducerii separate a gazului reactant în analizor. Astfel se pot urmări reacțiile dintre ionii ce vin din sursă și moleculele gazului introdus, prin picurile metastabile.

B. Spectrometre duble

Mai potrivite pentru studiul R.I.M. sînt spectrometrele duble, prevăzute cu cameră de ciocnire. Instalațiile existente se pot clasifica în două categorii: a) de tip perpendicular, în care direcția de extracție a ionilor din camera de ciocnire este perpendiculară pe direcția ionilor incidenți și b) de tip longitudinal în care cele două direcții sînt paralele. Corectitudinea cu care se determină secțiunea eficace cu unul sau altul din aceste tipuri de aparate depinde de transferul de moment de la ionul primar la ionul secundar, adică de distribuția unghiulară a ionilor secundari. Cînd această distribuție prezintă un maximum în direcția ionului primar, spectrometrul longitudinal dă o valoare mai apropiată de cea reală. Acesta este cazul obișnuit. Dacă maximul revine la 90°, este mai indicat spectrometrul perpendicular.

Spectrometre de tip perpendicular

Un tip de spectrometru perpendicular este prezentat în fig. 2. Ionii bombardați sînt produși în sursa S_1, accelerați la 2 000—3 000 V după care se separă în analizorul A_1. Fascicolul care interesează este retardat pînă la energia dorită în intervalul r apoi este trimis în camera de ciocnire C care este de fapt sursa celui de al doilea spectrometru. În cameră se găsesc moleculele cu care trebuie să reacționeze ionii. Produsele rezultate din ciocnire se analizează la al doilea analizor de masă A_2. Instalația se găsește la Stockholm. Cu ajutorul ei s-au studiat R.I.M. la H_2 (14), C_2 (15), N_2 (14) CO (14), C_2H_2 (16,17), CH_4 (19, 18) C_3H_4 (23), CH_3Cl, CH_3I (18), C_3H_4CH (20), C_2H_4 (21), C_2H_5 (22), CH_3NH_2 (24), CO_3OH (25).

Un alt spectrometru perpendicular se găsește la Baltimore (1, 2, 3, 4, 5). La acesta sistemul de accelerare conține electrozii deflectători care

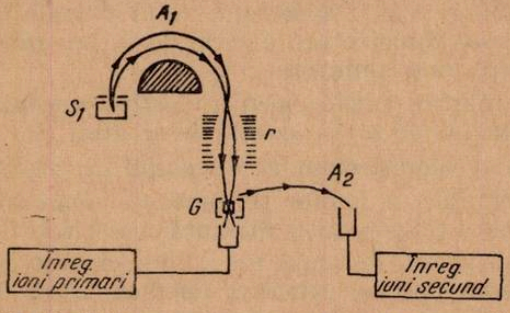


Fig. 2. Schema spectrometrului de tip perpendicular de la Stockholm.

compensează transferul de moment de la ionii primari, făcînd astfel posibilă separarea și detectarea ionilor cu un anumit moment. Cu această instalație s-au studiat R.I.M. de la NH_3 (2), CH_4 (4), CCl_4 (5).

Spectrometre duble, cu cameră de ciocnire se mai găsesc la Birmingham (6, 7), San Diego (8, 9), Moscova (10, 11, 12), Strasbourg (13).

Spectrometre longitudinale

O parte din schema spectrometrului longitudinal de la Chicago (26, 27, 28, 29, 30) este dată în fig. 3. Fascicolul ionilor primari capătă energia dorită după care intră în camera de ciocnire C. Ionii din cameră sînt extrași în direcția fascicolului primar, accelerați și analizați după

valoarea lui m/e în al doilea analizor de masă. Cu acest aparat s-au făcut studii la : N_2 (27), CO (28), N_2O (29), C_2H_2 (30).

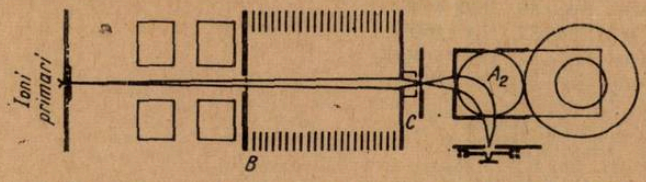


Fig. 3. Schema parțială pentru un spectrometru de tip longitudinal.

Alte instalații de tip, longitudinal se află la San Diego (13) și Gainesville (31). Cu aceasta din urmă s-au făcut studii privind R.I.M. la H_2 (31).

Pe figura 4 se poate urmări schema unei instalații în care fiecare este cu dublă focalizare. Notațiile păstrează semnificația anterioară, QL este o lentilă quadrupolară, EC un electrometru pentru curentul total ionic, D_1 un detector de control pentru fascicolul primar, iar D_2 detectorul principal.

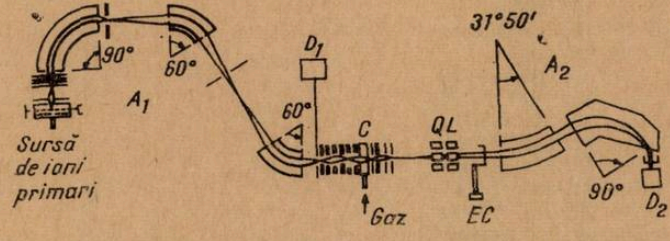


Fig. 3. Schema spectrometrului de tip longitudinal realizat de Abramson și Futrell.

C. Aparate pentru determinarea distribuției unghiulare

Cele mai adecvate instalații pentru studiul R.I.M. sînt cele care permit determinarea distribuției unghiulare a ionilor secundari. Aparate de acest tip s-au construit de Bailey (46) și de Turner (47). O instalație mai perfecționată care permite determinarea simultană a distribuției unghiulare și de energie a ionilor secundari a fost realizată de Herman (48). Pe fig. 5 se dă schema acestei instalații. Fascicolul ionic primar intersectează la 90° fascicolul de molecule neutre cu care reacționează. Energia ionilor primari se poate varia între 0,6 — 25 eV. Energia ionilor secundari se determină printr-o metodă de potențial de oprire (fig. 5).

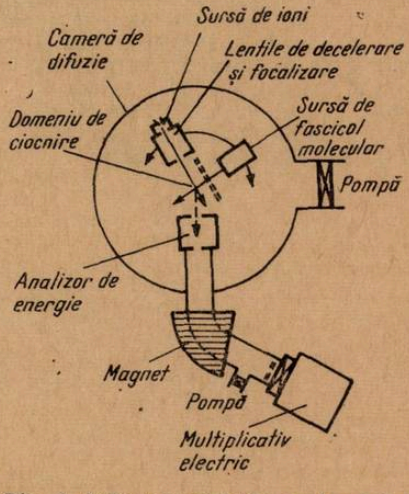


Fig. 4. Schema instalației pentru determinarea distribuției unghiulare realizată de Herman și colab.

BIBLIOGRAFIE

[1] J. Am. Chem. Soc. 86, 5098 (1964).
[2] J. Am. Chem. Soc. 86, 1683 (1964).
[3] J. Am. Chem. Soc. 87, 404 (1965).
[4] J. Am. Chem. Soc. 87, 1686 (1965).
[5] J. Am. Chem. Soc. 86, 788 (1964).
[5] Nature 202, 795 (1964).
[7] J. Sci. Inst. 39, 458 (1962).
[8] Phys. Rev. 112, 1161 (1958).
[9] J. Chem. Phys. 39, 968 (1963).
[10] Kinetica i Kataliz 2, 21 (1961).
[11] Izv. Acad. Nauk. S.S.S.R. 24, 1001 (1960).
[12] Pure Appl. Chem. 5, 455 (1962).
[13] Adv. Chem. Ser. 58, 1—19 (1966).
[14] Arkiv Fysik 18, 219 (1960).
[15] Arkiv Fysik 32, 275 (1966).
[16] Arkiv Fysik 25, 417 (1963).
[17] Bull. Soc. Chim. Belg. 73, 4391 (1964).
[18] Arkiv Fysik 31, 159 (1966).
[19] Arkiv Fysik 28, 529 (1965).
[20] Arkiv Fysik 25, 181 (1963).
[21] Arkiv Fysik 31, 187 (1966).
[22] Arkiv Fysik 28, 559 (1965).
[23] Arkiv Fysik 24, 49 (1963).
[24] Arkiv Fysik 29, 565 (1965).
[25] Arkiv Fysik 21, 97 (1962).
[26] J. Chem. Phys. 39, 739 (1963).
[27] J. Chem. Phys. 35, 1913, (1961).
[28] J. Chem. Phys. 39, 179 (1963).
[29] J. Chem. Phys. 41, 2174 (1964).
[30] J. Chem. Phys. 42, 1790 (1965).
[31] J. Chem. Phys. 44, 486 (1966).
[32] J. Chem. Phys. 29, 282 (1958).
[33] J. Phys. Chem. 61, 1453 (1957).
[34] J. Am. Chem. Soc. 86, 781 (1964).
[35] J. Am. Chem. Soc. 87, 3289 (1965).
[36] J. Am. Chem. Soc. 83, 1524 (1961).
[37] Acustr. J. Chem. 18, 1853 (1965).
[38] J. Phys. Chem. 68, 1439 (1964).
[39] J. Am. Chem. Soc. 84, 3426 (1962).
[40] Mass spectrometry an its aplications to organic chemistry. Beynon J. H., Els. Publ. 1960.
[41] J. Am. Chem. Soc. 85, 125 (1963).
[42] J. Am. Chem. Soc. 69, 2009 (1957).
[43] Mass spectrometry of organic ions, Mc. Lafferty, Academic Press, New-Yorkl 1963.
[44] J. Chem. Phys. 27, 1132 (1957).
[45] J. Chem. Phys. 40, 5 (1966).
[46] J. Chem. Phys. 45, 4385 (1966).
[47] J. Chem. Phys. 42, 4008 (1965).
[48] Disc. Far. Soc. 44 (1967).

DETERMINAREA RAPIDĂ A IONILOR DE TIOSULFAT, SULFIT ŞI SULFURĂ ÎN GELATINELE FOTOGRAFICE, PRIN METODA POLAROGRAFICĂ

NEMES V., CSEGEZI E.
Institutul Pedagogic Tg. Mureş. Catedra de Chimie

Ionii de $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} şi S^{2-}, numiţi şi „sensibilizatori chimici, au un rol important în sensibilizarea chimică a emulsiilor fotografice. Determinarea cantitativă a acestor ioni în gelatine este dificilă pe de o parte din cauza cantităţilor relativ mici ($10^{-5} - 10^{-6}$ Mol/l.) în care sînt prezente, şi pe de altă parte datorită faptului că determinarea lor în prezenţa gelatinei şi a altor substanţe cu caracter reducător, este greu de efectuat în mod selectiv.

Pentru caracterizarea gelatinelor fotografice din punct de vedere al conţinutului lor în substanţe aşa numite „reducătoare" şi cu „sulf labil", T. Krummenerl (1) a folosit reacţia lui Feigl, presupunînd că reprezentanţii principali ai acestor substanţe ar fi ionii de $S_2O_3^{2-}$ respectiv SO_3^{2-}. Bineînţeles, această probă conduce numai la unele concluzii sumare, deoarece labilitatea sulfului din substanţele care-l conţin, este diferită, şi deoarece sulful care se consideră labil în faţa reactivului Feigl nu este întotdeauna labil şi în faţa argintului (2).

Pentru înlăturarea neajunsurile cauzate de prezenţa gelatinei H. W. Wood (3) a determinat sulfiţii şi tiosulfaţii din extractul apos al acesteia prin titrare iodometrică. Tot el a încercat separarea acestor ioni, de alţi componenţi cu conţinut de sulf, şi fotografic activi, din extractul apos cu ajutorul cromatografiei şi electroforezei pe hîrtie de filtru (4). G. Russel (5) a supus examinării polarografice extractul pregătit după metoda lui H. W. Wood şi a reuşit să identifice tiosulfatul, separîndu-l de substanţe organice cu conţinut de sulf.

P. Bassignana şi colaboratorii lui (6) au folosit răşini schimbătoare de anioni pentru separarea părţii proteice a gelatinei de componenţii solubili în apă, şi pentru reţinerea ionilor de tiosulfat. După tratarea răşinei cu o soluţie de NaCl 20%, eluatul obţinut se poate titra iodometric putîndu-se astfel calcula conţinutul în tiosulfat.

Această metodă prezintă inconvenientul că îndepărtarea gelatinei de pe răşină este greoaie şi necesită un timp mai îndelungat, iar trecerea soluţiilor cu viscozitate mai mare este asigurată numai cu termostatarea coloanei la o temperatură de cel puţin 35—40 C°, la care capacitatea de reţinere a răşinei este mai scăzută.

Pentru scopuri practice, deocamdată s-a dovedit cea mai potrivită metoda polarografică a lui V. Vaclav (7) care a efectuat reducerea polarografică a ionilor tiosulfat şi a ionilor sulfit, în prezenţa gelatinei. În felul acesta el a reuşit să elimine toate neajunsurile şi greutăţile cauzate de executarea extracţiei, de concentrarea extractului şi de îndepărtarea totală a gelatinei de pe coloana de răşină, dînd o metodă mult mai rapidă de determinare a acestor ioni.

Scopul lucrării.

Scopul lucrării de faţă l-a constituit, elaborarea unei metode pentru determinarea ionilor tiosulfat, sulfit şi sulfură din cîteva gelatine din import, folosite în fabricarea emulsiilor fotografice în ţara noastră şi dintr-o gelatină de fabricaţie indigenă. La elaborarea metodei am ţinut cont şi de aplicabilitatea ei în practică.

Metodă de lucru.

Pentru determinări am folosit următoarele tipuri de gelatine :

CT—22 gelatină fotografică.
CT—23 „ „
CT—27 „ „
Inert „ „
Cal. V. „ indigenă (fabricată la Mărăşeşti).

În scopul dozării ionilor de sulfit şi tiosulfat am ales metoda polarografică a lui V. Vaclav (7), considerînd-o cea mai potrivită pentru eventuala aplicare în practică.

Ca electroliţi de bază am folosit soluţiile de KNO_3 0,1 M. pentru determinarea tiosulfatului, şi acid citric 0,1 M. pentru determinarea sulfitului. Am dizolvat gelatinele în aceşti electroliţi prin încălzire pe baie de apă, obţinînd soluţii cu concentraţia de 5%. Pentru polarografierea soluţiilor am folosit un vas de polarograf termostatat (fig. 1/d) faţă de un electrod de calomel saturat, în următoarele condiţii : 100 mV/min ; S = 1/10 comp. 0,2 ; t = 30 ± 0,1 C° ; îndepărtarea oxigenului a fost efectuată cu azot, timp de 10 minute.

În ceea ce priveşte determinarea conţinutului de sulfură ne-am folosit de constatarea lui Kolthoff şi Miller (8) că ionul de sulfură, în soluţie alcalină (NaOH 0,1 M.) prezintă o treaptă bine determinată. Noi am folosit ca electrolit de bază soluţia saturată de $Ca(OH)_2$. Dozarea am efectuat-o supunînd polarografierii soluţia de gelatină cu concentraţie de 5% în electrolitul de bază, în condiţiile descrise la determinarea ionilor de tiosulfat şi sulfit.

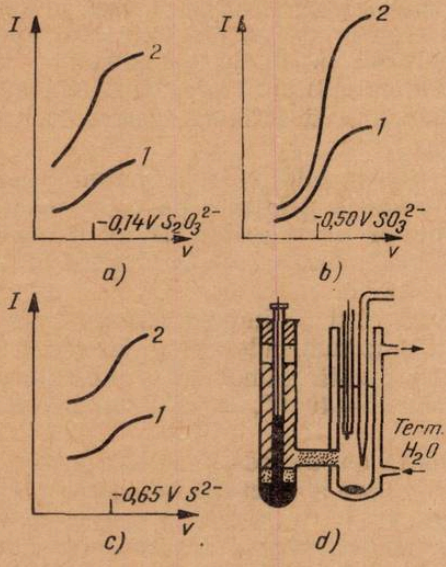


Fig. 1 a) 1.10 ml. soluţie de gelatină 5% (CT—23) în KNO_3 0,1 M. 2 + 0,1 mg. $Na_2S_2O_3$; b) 1.10 ml. soluţie de gelatină 5% (CT—23) în acid citric 0,1 M. 2. + 0,1 mg. Na_2SO_3 ; c) 1.10 ml. soluţie de gelatină 5% (CT—27) în sol. sat. de $Ca(OH)_2$. 2. + 0,125 mg. Na_2S.

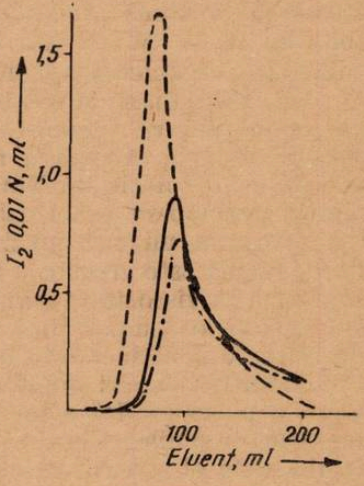


Fig. 2

În aceste condiții am obținut trepte bine definite la potențialele de semiundă de −0,14 V. pentru ionii tiosulfat, de −0,50 V. pentru ionii sulfit și de −0,65 V. pentru ionii sulfură (fig. 1/a. b. c.).

În scopul determinării cantitative am aplicat „metoda adaosurilor".

Paralel cu măsurătorile polarografice, am efectuat determinările ionilor de sulfit și tiosulfat și după metoda lui P. Bassignana (6) folosind acesta ca o metodă de control. În acest scop am turnat 1 000 ml. soluție de gelatină 5% printr-o coloană de rășină schimbătoare de anioni Amberlit IRA−400, la o temperatură de 35−40 C°. Eluarea ionilor de $S_2O_3^{2-}$ și SO_3^{2-} reținuți de rășină am efectuat-o cu o soluție de NaCl 20%. Stabilirea condițiilor de eluare s-a făcut cu ajutorul curbelor de eluare (fig. 2).

În soluție eluată am dozat amestecul de tiosulfat și sulfit prin titrare iodometrică. Am titrat o probă separată cu soluție de iod, în prezența aldehidei formice, și din rezultatele celor doi titrări am putut calcula conținutul de tiosulfat și sulfit.

Rezultatele comparative sînt incluse în tabelul 1.

Tabel 1

	$Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$		Na_2SO_3		Na_2S
	mg./100 g. gel.				
	metoda				
	eluției	polar.	eluției	polar.	poligrafică
CT−22	10,12	9,33	6,55	4,80	0,83
CT−23	15,58	11,61	5,26	8,84	0,59
CT−27	6,50	7,00	4,19	8,40	3,53
Inert	1,98	2,18	1,79	8,55	în urme
Cal. V.	—	80,00	—	1,55	35,32

Determinarea ionilor sulfit și tiosulfat din gelatina indigenă nu s-a putut efectua folosind rășina schimbătoare de anioni, probabil din cauza impurităților existente în această gelatină, care au influențat în mod dăunător capacitatea de reținere a gelatinei. Totodată, rezultatele în general mai ridicate a conținutului de ion sulfit, determinat polarografic, dovedesc ca reținerea acestor ioni de rășină nu este completă.

Concluzii

1. Am efectuat determinările ionilor sulfit și tiosulfat din diferite tipuri de gelatină, analizînd comparativ cele două metode (metoda polarografică și cea cu schimbători de anioni) din punctul de vedere a aplicabilității lor în practică.

2. S-a dovedit că rezultatele obținute cu cele două metode sînt comparabile.

3. S-a dovedit că din cele două metode analizate, cea polarografică este mai potrivită pentru determinarea atît, a ionilor, de sulfit cît și a ionilor de tiosulfat din toate tipurile de gelatină.

4. Metoda polarografică s-a dovedit aplicabilă și pentru determinarea conținutului de sulfură.

5. Prin introducerea în practică a metodei descrise se poate asigura determinarea rapidă a celor trei ioni, separat de alți microcomponenți cu activitate fotografică.

BIBLIOGRAFIE

[1] *T. Krummenerl*: Sci. Ind. Phot. 23, 171 (1953).
[2] *J. Pouradier*: Sci. Ind. Phot. 191 8 (1948).
[3] *H. W. Wood*: Sci. Ind. Phot. 23, 209 (1952).
[4] *H. W. Wood*: J. Phot. Sci. 2, 154 (1954)l 3l 144 (1955).
[5] *G. Russel*: Nature 178l 280 (1956).
[6] *P. Bassignana, G. B. Tagliafico, L. Valbusa, F. Pcchiardi*: J. Phot. Sci. 9, 372 (1961).
[7] *S. Vaclav*: Chem. Promysl. 10/35.126 (1960). 12/37.652 (1962).
[8] *J. M. Kolthoff, C. S. Miller*: J. Am. Chem. Soc. 63l 1405 (1941).

DIN VIAȚA SOCIETĂȚII

Lucrările simpozionului cu tema „Structura nucleară și reacții nucleare la energii joase și medii"

În zilele de 20—21 sept. 1968 a avut loc la București, simpozionul științific cu tema: Structura nucleară și reacții nucleare la energii joase și medii organizat de S.S.F.C. în colaborare cu I.F.A. din București.

În cadrul simpozionului au fost prezentate 12 referate și 12 comunicări științifice din domeniul structurii și mecanismelor nucleare, prezentate de cercetători de la I.F.A. după cum urmează:

Cuvînt de deschidere: Acad. Prof. Dr. *Docent TH. Ionescu*, Președinte al S.S.F.C.

Cuvînt rezervat: Acad. prof. *H. Hulubei* Președinte al C.E.N.

Modelul picăturii de lichid de *N. J. Ionescu Palas*

Procese statistice în reacții de tip (α,n), de *T. Magda*

Teoria grupurilor și structura nucleară, de *M. Iosifescu*

Perturbația corelațiilor unghiulare obținute în reacții nucleare de *A. Gelberg*

Stări nucleare intermediare de *V. Zoran*

Competiția interacție directă — nucleu compus în reacții cu protoni, de *I. Mînzatu*

Nucleul compus în concepția modernă, de *I. Guiașu*

Reacții nucleare cu particule alfa la energii joase, de *M. Ivașcu*

Reacții nucleare în mezoatomii elementelor grele, de *M. Petrașcu*

Fisiunea din stări sub barieră în nucleele grele, de *N. Vîlcov*

Utilizarea calculatoarelor electronice în probleme de reacții nucleare — Spectre de neutroni în reacții (α,n) la $E_\alpha = 14-23$ MeV, de *M. Cristu. T. Magda, A. Alcora, I. R. Lukas, D. Ploștinaru, E. Sruția, M. Molea.*

— Studii asupra momentului electric dipolar la neutroni de: *A. Apostolescu, D. Ionescu, S. Meitera, M. Petrașcu*

— Corelații direcționare în reacția $^{35}Cl\ (n,\gamma)^{36}Cl$ de: *V. Cojocaru M. Pătrutescu, M. Petașcu, M. Sălăjeanu.*

— Lărgirea Doppler pe rezonanța de 6.24 eV a ^{121}Sb de: *L. Aldea; M, Constantinescu, Gh. Cristea, S. Dobrescu, V. Mateicic, T. Stanaicov.*

— Împrăștierea elastică a deuteronilor de 12 MeV pe nuclee pare a pămînturilor rare. *Per Rex. Christensen* Inst. Niels Bohr, Universitatea din Copenhaga, *A. Berinde, I, Neamu* și *N. Scînteia I.F.A.*

— Corelații unghiulare ^{22}Ne (pp'γ) de: *H. Hulubei, I. Neamu, C. M. Teodorescu, N. Scîntei, N. Martalogu, A. Berinde*

— Determinarea coeficientului de conversie al tranziției izomere cu T 1/2 = 63 sec în Nd^{141} de *M. Grecescu, V. A. Ionescu, A. Gălățeanu.*

— Reacția fotonică în nucleul de As^{75} de: *Gh. Baciu, D. Catană, C. Deberth, C. Iliescu.*

— Structura rezonanței gigantice a Ta^{181} obținută prin reacția (γ Th) de: *Gh. Baciu, D. Catană, Gh. Deberth, C. Iliescu.*

— Studierea izomerilor spontan fizionabili prin captură de neutroni rapizi în ^{241}Am și ^{243}Am. de: *I. Boca, Gh. N. Martalogu, A. A. Pleve, S. M. Policonov, M. Sezon, S. P. Tretiakova, I. Vîlcov, N. Vîlcov.*

— Calculul prin intermediul matricii R a secțiunii neutronice de fisiune a ^{239}Pu în domeniul neutronilor termici de: *M. Cristu, A. Săndulescu*

— Polarizarea protonilor împrăștiați elastic pe Al, Mg, Cu, Zn, la 6.6 și 7,4 MeV — Analiză prin model optic. de: *M. Borîaru, M. Cenja, C. Hațegan*

La lucrări au participat academicieni, prof. univ. și din învățămîntul liceal din întreaga țară, cadre de cercetare din I.F.A. și alte institute de specialitate din țară, reprezentați ai Ministerului Învățămîntului, ai inspectoratelor școlare din București și alte orașe.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de tov. acad. prof. dr. docent Th. V. Ionescu președintele Societății de Științe Fizice și Chimice, iar cuvîntul rezervat, de tov. acad. prof. H. Hulubei, președintele C.E.N.

Simpozionul s-a desfășurat la un înalt nivel științific atît prin conținutul referatelor și comunicărilor prezentate, cît și prin discuțiile și completările aduse din partea participanților.

Succesul simpozionului a fost asigurat prin sprijinirea acțiunii de către conducerea Ministerului Învățămîntului, de către conducerea U.F.A. prin tov. acad. H. Hulubei și prin contribuția cadrelor de cercetare din I.F.A.

Au fost făcute propuneri de organizare a unui număr mai mare de simpozioane științifice de către Societatea noastră.

Biroul S.S.F.C. mulțumește tuturor celor care au contribuit la realizarea înaltei ținute științifice a lucrărilor simpozionului.

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VI

4

APRILIE 1969

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR, 23, SECTOR 7, BUCUREȘTI–46, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

N. I. Ionescu Pallas

Modele nucleare 121

Al. Papp și *T. Vidrașcu*

Ghidul de undă dreptunghiular 125

Problemă rezolvată — V. Fochianu 137

Toro Tiberiu

Despre cele două feluri de neutrino 140

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.: **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgarea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.: **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător: **Ion C. Moisil**, conf. univ.: **Alice Negoescu**, prof.: **Ion C. Petrea**, conf. univ.: **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România): **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

BIBL ...IRA" SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul VI nr. 4 aprilie 1969

MODELE NUCLEARE

N. I. IONESCU-PALLAS, I.F.A.

Modelele nucleare sînt încercări de explicare a proprietăţilor nucleare pe baza unor ipoteze şi analogii împrumutate din alte domenii ale fizicii decît cel „nuclear". Există, de asemenea, şi anumite rafinamente ale unor modele nucleare ca de exemplu introducerea spinului izotopic sau a interacţiei dependente de momèntul liniar care fac prezicerile modelelor mai apropiate de realitate, fără însă a realiza dezideratele ce se cer de la o teorie închegată a forţelor nucleare.

În formularea unui model nuclear trebuie avute în vedere proprietăţile specifice ale forţelor nucleare. După unele încercări cu, succes parţial, de a explica forţele nucleare ca fiind de natură electrică (teoria fundamentală) sau ca fiind consecinţa unei geometrii 5 dimensionale (teoria metrică cu 15 componente) s-a ajuns la concluzia că trebuie să se admită existenţa unui cîmp de forţe de o natură cu totul nouă. Proprietăţile esenţiale ale forţelor nucleare sînt următoarele :

1° Mai întîi se constată raza mică de acţiune ($\sim 10^{-13}$ cm), ceea ce implică (în concepţia lui Dirac de mijlocire a interacţiunilor prin schimb virtual al cuantelor de cîmp) o masă de repaus diferită de zero pentru particolele (mezonii) care mijlocesc interacţiunea.

2° Forţele nucleare nu sînt forţe de tip Wigner (derivînd dintr-un potenţial central) deoarece în acest caz realizarea stării stabile a nucleilor (sisteme de protoni şi neutroni) ar avea loc la o rază mai mică decît cea reală ($R \sim r_0 A^{1/3}$). În realitate, formula de dependenţă a razei de numărul de nucleoni ca şi formula energiei de legătură ($E_B \sim kA$) ne duce la concluzia că forţele nucleare se exercită practic între nucleonii învecinaţi şi au un caracter de saturaţie. În acest scop, s-a introdus conceptul de forţă de schimb.

3° Studiul energiei de legătură a nucleilor oglindă şi a triadelor de nuclei oglindă a dus la concluzia că interacţiile neutron-neutron, neutron-proton şi proton-proton sînt (abstracţie făcînd de interacţia coulombiană) sensibil egale şi că deci forţele nucleare nu depind de sarcină.

4° Studiul difuziei neutronilor lenţi pe molecule de hidrogen în stările orto şi para a avut ca rezultat constatarea unei dependenţe puternice de spin a forţelor nucleare.

5° În sfîrşit, neaditivitatea momentelor nucleare ale protonului şi neutronului în starea fundamentală ($^3S_1$) a deuteronului precum şi existenţa unui mic moment quadrupolar al acestuia a avut ca urmare între-

girea interacției inter-nucleonice cu un termen de interacție tensorială (dependentă de orientările spinilor). Toate aceste proprietăți se pot rezuma într-o formulă de forma

$$V_{ij} = \vec{\tau}_i \vec{\tau}_j \{V_1 + V_2 \vec{\sigma}_i \vec{\sigma}_j + V_3 [3 (\vec{\sigma}_i \vec{n}_{ij}) (\vec{\sigma}_j \vec{n}_{ij}) - \vec{\sigma}_i \vec{\sigma}_j]\}$$

în care V_1, V_2, V_3 sînt potențiale centrale de scurtă distanță, $\vec{\sigma}_i$, $\vec{\sigma}_j$ sînt operatorii de spin, iar $\vec{\tau}_i$, $\vec{\tau}_j$ operatorii de spin izotopic. O astfel de formulă este furnizată de teoria mezonică a lui Yukawa și, în mod rațional, ea ar trebui să constituie punctul de plecare al oricărui „model nuclear". Proprietățile unui nucleu compus din N neutroni și Z protoni ar rezulta în acest caz din rezolvarea unui sistem de ecuații Schrödinger, selfconsistent. Prima dificultate care apare aici este divergența puternică pentru $r \to 0$ a lui V_{ij} care se manifestă în divergența energiei de legătură a deutronului, (compensată oarecum de existența unor singularități de forma delta). Brueckner a eliminat aceste dificultăți, admițînd potențiale empirice V_1, V_2, V_3, dar păstrînd forma generală a lui V_{ij}. De asemenea, d-sa introduce ipoteza existenței unui „miez tare" al nucleonului care are drept consecință apariția automată a proprietății de saturație. Calculele d-sale efectuate pentru starea fundamentală a materiei nucleare au dus la valori corecte a energiei de legătură per nucleon și a compresibilității nucleare. În literatură aceste lucrări sînt cunoscute sub numele de „Modelul Brueckner".

Modelul pe care l-am schițat pe scurt mai sus nu este primul apărut în ordinea istorică ci ultimul (și după părerea noastră cel mai elaborat). Primul model apărut în literatură este „modelul în picătură de lichid" al lui Niels Bohr. Acest model ține automat seama de proprietățile de scurtă distanță și de saturație a forțelor nucleare. În concepția acestui model se consideră că mișcarea nucleonilor în nucleu este de o înaltă complexitate, fiecărui nucleon revenindu-i o anumită energie medie ca rezultat al ciocnirilor reciproce. Tot în acest model, drumul liber mijlociu al unui nucleon care penetrează în nucleu ca rezultat al unei ciocniri, este scurt. Nucleonul este absorbit în nucleu, energia lui este distribuită tuturor partenerilor cu formarea unui nou nucleu intermediar (compound) a cărui evoluție ulterioară este independentă de istorie. Modelul picătură a servit la deducerea primei formule (Weizäcker) a energiei de legătură care, cu oarecare rafinamente, se păstrează pînă azi

$$E_B = - C_v A + 4 \pi \sigma R^2 + C_s A \left(\frac{N - Z}{N + Z}\right)^2 + E_c$$

(C_v — constantă, σ — „tensiunea superficială" a lichidului nuclear, C_s — coeficientul „energiei de simetrie" și E_C energia Coulombiană $E_c \sim \frac{e^2}{r_0} Z^2 A^{-1/3}$). La o excitație infinit mică a unui nucleu greu se obține o deformare simetrică a nucleului și o variație a energiei superficiale și Coulombiene a nucleului. Compensarea acestor variații contrare, necesară pentru realizarea spontană a produselor posibile ale fisionării nucleului, duce la limitarea sistemului periodic al elementelor ($Z \sim 120$).

O variantă rafinată a modelului picătură este modelul hidrodinamic-statistic. În acest model se admite existența a două fluide nu-

cleare — unul de protoni și altul de neutroni în raport reciproc constant ($\rho_N/\rho_Z = N/Z$). Termenul de suprafață provine din existența în densitatea de energie a unor termeni de forma $(\nabla\rho_N)^2/\rho_N$ și $(\nabla\rho_Z)^2/\rho_Z$. Problema variațională care duce atît la formula energiei de legătură cît și la dependența $\rho = \rho(r)$ (distribuția de nucleoni) se realizează stabilizînd numărul de protoni și de neutroni. Sînt de subliniat aici lucrările lui L. Wilets și N. Ionescu-Pallas. Acesta din urmă a introdus cîteva ipoteze noi: a) invarianța părții necoulombiene a energiei de legătură la intervertirea numerelor de protoni și de neutroni; b) concentrațiile relative de protoni și de neutroni sînt aceleași în miezul nuclear și la suprafață; c) efectul Johnson-Teller este nul (completă compensare între tendința neutronilor de a se îngrămădi la suprafață ca o consecință a principiului lui Pauli și tendința în același sens a protonilor ca o consecință a energiei Coulombiene). Pe acest model s-a realizat o distribuție corectă (conformă cu datele experimentale obținute din difuzie coulombiană) a nucleonilor în nucleu, o valoare corectă a energiei de legătură per nucleon și o valoare a compresibilității nucleare în deplin acord cu cea obținută de Brueckner.

O deficiență serioasă a modelului picătură este imposibilitatea lui de a explica existența nivelelor discrete de energie în nucleu, de a prezice spinii, de a explica stabilitatea excepțională a nucleelor zise magice, ș.a.m.d. Existența numerelor magice de neutroni sau protoni (2, 8, 20, 50, 82, 126, 154 ?) pentru care energia de legătură are valori mari, a inspirat pe Jensen și M. G. Mayer să propună un model de nucleu „în pături". În acest model fiecare nucleon se mișcă independent de ceilalți într-un potențial nuclear mediu, central, aproape constant pe întreg volumul nuclear. Ordinea de completare a nivelelor nucleare într-un astfel de potențial nu este aceeași ca la atomul hidrogenoid și se pot reproduce primele numere magice. Pentru obținerea celorlalte, autorii modelului au admis — fără explicație — existența unui „puternic cuplaj spin-orbită". Acest cuplaj poate schimba ordinea nivelelor astfel încît să se obțină succesiunea dorită. Completarea nivelelor de neutroni și a celor de protoni este independentă. Nivelele înalte de neutroni și protoni se distanțează unele față de altele întrucîtva, pe scara energetică, datorită interacțiunii Coulombiene. De obicei, se dă ca o justificare a introducerii termenului de cuplaj, analogia cu atomul. Analogia nu ni se pare corectă, deoarece interacția între nucleoni este de cu totul altă natură (și nici măcar vectorială). O explicație plauzibilă ar consta din următoarele: se poate admite că „nucleonul de valență" se mișcă în potențialul selfconsistent „scalar" (de fapt pseudo-scalar) al tuturor celorlalți nucleoni. Ecuația lui de energie ar fi în acest caz

$$E = \{[m_0c^2 + U(r)]^2 + (\vec{cp})^2\}^{\frac{1}{2}}$$

Folosind formalismul de despicare al lui Dirac și lipind apoi la loc părțile liniare se obține un termen în gradient de $U(r)$. Pentru a explicita termenul de cuplaj mai rămîne — exact ca în cazul atomului — să eliminăm „componentele mici" ale funcției de undă nucleonică.

Printre succesele modelului în pături se pot enumera în afară de numerele magice și spini, prezicerea parităților majorității nivelelor joase la nuclee nedeformate, a insulelor de isomerie nucleară (ocazionate de existența unui nivel cu spin înalt situat imediat deasupra unui nivel cu spin mai mic cu cîteva unități), explicarea curbelor lui Schmidt pentru

momentele nucleare, explicare tranzițiilor radioactive și a tranzițiilor permise precum și a stabilității excepționale a plumbului dublu magic etc.

Dar modelul în pături are și multe situații în care își dovedește limitarea. În primul rînd ipoteza de bază a modelului privind mișcarea independentă a particolelor este în contradicție netă cu ipotezele modelului picătură despre înalta complexitate a interacțiilor nucleare. Contradicția se explică oarecum prin aceea că în stările joase de energie, în care modelul în pături este aplicabil, nucleonii nu se „ciocnesc' între ei datorită principiului lui Pauli care nu permite transferarea lor în alte stări de impuls atît timp cît acestea sînt ocupate. Flagrantă contradicție cu experiența se obține pentru energiile de legătură și de asemenea în cazul rezonanței gigantice. S-a ajuns la concluzia că pentru a obține valoarea corectă de ~ 8 MeV/nucleon este necesar să se admită adîncimi diferite ale gropii de potențial în stări diferite sau, ceea ce este echivalent, să se admită dependența de momentul liniar a potențialului. Această ultimă ipoteză este echivalentă cu admiterea că în fluidul nuclear nucleonul „pierde' circa 40% din masa sa în stare liberă. Într-adevăr

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2 + U(r, k) \sim \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2 + U(r,0) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 U}{\partial k^2} k^2$$

$$\sim \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{\mu} + \frac{1}{\hbar^2} \overline{\frac{\partial^2 U}{\partial k^2}} \right] k^2 + U(r) \sim \frac{\hbar^2}{2\mu^*} k^2 + U(r)$$

O altă dificultate, de data aceasta imposibil de conciliat, este imposibilitatea de a explica marile deformări nucleare din regiunea pămînturilor rare. Acest motiv a determinat introducerea unui alt model în fizica nucleară modelul „unificat' al lui Nilson, A. Bohr și Mottelsson. Acest model pleacă de la observația că nucleii magici sînt practic sferici și că deformația nucleului începe cu completarea unei pături nucleare, crește cu numărul de nucleoni, apoi scade la zero la completarea păturii și atingerii numărului magic următor. Explicația acestui fapt constă în aceea că în nucleu — spre deosebire de atom — nu există un corp central care să stabilizeze mișcarea, astfel că o mică perturbație (cauzată în speță la adițiunea cîtorva nucleoni extra-pătură) produce o deformație a ansamblului de nucleoni. Ca atare, se consideră că deformațiunea există și că nucleonii se mișcă (de asemenea independent) în potențialul deformat axial simetric. Drept potențial se consideră cel dat de oscilator $\frac{1}{2} k_0 [e^{\alpha}(x^2 + y^2) + e^{-2\alpha} z^2]$ la care se adaugă termenul de cuplaj spin-orbită plus un termen suplimentar de cuplaj al momentului orbital cu el însuși

$$E = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{\mu} k^2 + \frac{1}{2} k_0 [e^{\alpha}(x^2 + y^2) + e^{-2\alpha} z^2] + C \vec{l}\vec{s} + D\vec{l}^2$$

Acest model realizează cumva o „unificare" a modelului în pături și a celui picătură, deoarece prezice atît stări de excitație mono nucleonice cît și excitațiuni colective (de ex. spectrul de rotație). Mișcarea intrinsecă a nucleonilor este presupusă independentă de mișcarea colectivă. Momentul mișcării intrinseci dirijat în lungul axei de deformațiune cu-

plează cu momentul mișcării de rotație dirijat perpendicular pe această axă. Operatorul momentului magnetic ia în acest caz forma

$$\vec{\mu} = \mu_\Omega \vec{\Omega e_3} + \mu_R \vec{R}$$

(e_3 — versorul axei de deformațiune). Un rezultat semnificativ al acestui model este obținerea unei relații între quadrupolul optic și quadrupolul intrinsec

$$Q = \frac{I(2I-1)}{(I+1)(2I+3)} Q_0$$

verificată bine experimental (în particular prin studiul deplasării isotopice). Cu privire la energia de legătură, aceeași observație ca la modelul în pături rămîne valabilă.

În afară de aceste modele nucleare, mai există și altele mai puțin folosite ca de exemplu modelul în „ciorchine alpha" (α Cluster model) care explică bine stările joase ale oxigenului magic, ș.a. Modelul gaz Fermi reușește să dea o explicație a termenilor de suprafață și de simetrie din formula energiei de legătură, fără a prezice valorile corecte ale constantelor.

În fine, mai există așa-zisele modele pentru reacții nucleare. Dintre acestea, cel mai conform cu realitatea pare a fi „modelul optic' . În acest model, se consideră că nucleonul se mișcă într-un potențial complex, în care partea reală este potențialul Saxon-Wood, iar partea imaginară un potențial exponențial. Analogia cu cazul optic al absorbției unei unde pe un corp cu indice de refracții complex, este evidentă. Partea reală a potențialului descrie difuziunea elastică a particolelor pe nucleu iar partea imaginară difuziunea inelastică (absorbție + împrăștiere via nucleu). Mai amintim, pentru a încheia, modelul termodinamic al nucleului în care se introduc conceptele de densitate de nivele și distanță între nivele și în care interacțiunea unui neutron absorbit de nucleu și procesele ulterioare sînt tratate termodinamic. Evident, aplicabilitatea unui atare model reclamă condiții în care se excită un număr mare de nive e și în care se poate vorbi de echilibru termodinamic.

GHIDUL DE UNDĂ DREPTUNGHIULAR

Conf. AL. PAPP, asist. TR. VIDRAȘCU
Univ. „Al. I. Cuza" Iași

1. *Noțiuni introductive.*

Pentru frecvențe foarte înalte, corespunzătoare unor lungimi de undă de ordinul cîtorva centimetri, utilizate în radiotehnică, transportul de energie pe liniile de formă obișnuită se îngreuiază. În acest caz dificultățile cresc și pentru motivul că la frecvențe foarte înalte, în izolația conductorilor apar pierderi de energie. La fixarea conductorilor pe diferite izolatoare, în punctele în care sînt acestea, avem un mediu cu permitivitate dielectrică mărită ceea ce transformă linia într-un filtru care oprește frecvențele înalte. De aceea la aceste frecvențe foarte înalte, prezintă un mare interes posibilitatea de a transporta cu ajutorul cîmpului electromagnetic energia, prin interiorul ghidurilor de undă.

În principiu, un ghid de undă poate consta din orice sistem de conductori sau izolatori care serveşte la ghidarea undelor electromagnetice. În accepţiunea cea mai uzuală, noţiunea de ghid de undă se atribuie unor materiale conductoare sub formă de conducte tubulare. La un capăt se află antena, iar la celălalt sarcina. Antena generează unde electromagnetice care se propagă de-a-lungul ghidului către capătul receptor. Pereţii conductori ai ghidului servesc pentru a limita cîmpul şi prin aceasta ghidează undele electromagnetice. Tubul metalic are deci un rol de ecran, care împiedică propagarea undelor electromagnetice în diferite direcţii şi le obligă să se deplaseze numai într-una singură, în interiorul ghidului.

Energia se poate transporta dintr-un punct în altul şi printr-un conductor dielectric plin, adică printr-un ghid de undă masiv, din material izolant. În schimb, liniile cîmpului electric nu se opresc la pereţi, ci se continuă în spaţiu, condiţiile de propagare fiind funcţie de condiţiile limită corespunzătoare. Această „radiaţie" măreşte pierderile, care împreună cu pierderile în dielectricul însuşi, fac ca aceste ghiduri de undă să fie mai puţin eficace decît ghidurile metalice. În practică, ghidurile dielectrice se utilizează uneori ca elemente de adaptare a ghidurilor metalice.

Ghidurile de undă se comportă ca un filtru trece-sus şi de aceea în ele nu se pot propaga decît unde a căror frecvenţă este mai mare decît o anumită frecvenţă minimă, numită frecvenţă critică, frecvenţă care joacă un rol însemnat în teoria şi practica ghidurilor de undă. Acestei frecvenţe critice îi corespunde o anumită lungime de undă critică, care în general este aproape de două ori mai mare decît dimensiunea transversală a ghidului.

Structura cîmpului în ghidurile de undă poate să fie teoretic infinit de variată : o anumită structură sau configuraţie a cîmpului se numeşte mod. Diversele moduri corespund unor anumite soluţii particulare ale ecuaţiilor lui Maxwell, care satisfac condiţiile la limită pe pereţii ghidului.

Pentru un acelaşi ghid există cîte o frecvenţă critică la fiecare mod. Modul căruia îi corespunde cea mai mică frecvenţă critică se numeşte mod dominant. Pentru ca un anumit mod să se poată propaga într-un ghid, frecvenţa semnalului care generează unda trebuie să fie mai mare decît frecvenţa critică a modului respectiv. În practică se face o alegere convenabilă a frecvenţei semnalului, astfel încît în ghid să se propage numai modul dominant.

Diversele moduri care se pot propaga în ghiduri se împart în două tipuri fundamentale :

1. Moduri transversal electrice (TE) în care vectorul intensităţii cîmpului electric nu are componente decît în plane transversale direcţiei de propagare.

2. Moduri transversal magnetice (TM) care se caracterizează prin aceea că vectorul intensităţii cîmpului magnetic nu are componente decît în plane transversale direcţiei de propagare.

Modurile TE.

Ghidul de undă cu secţiune dreptunghiulară este folosit pe scară largă şi de aceea vom considera un ghid dreptunghiular omogen şi de lungime infinită. Dielectricul din interior este fără pierderi, iar pereţii

se consideră perfect conductori. Se alege un sistem de axe x, y, z cu axa z direcție de propagare, iar axa y pe latura cea mai mare, ca în fig. 1. Undele TE se caracterizează prin condiția :

$$E_z = 0 \tag{1}$$

Ecuațiile lui Maxwell, în regim armonic, pentru dielectricul care umple ghidul avînd parametri ε și μ vor fi :

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{E} &= -j\omega\mu\vec{H} \\ \nabla \times \vec{H} &= j\omega\varepsilon\vec{E} \\ \nabla \cdot \vec{E} &= 0 \\ \nabla \cdot \vec{H} &= 0 \end{aligned} \tag{2}$$

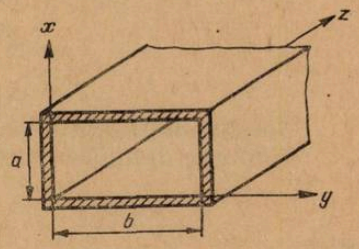


Fig. 1

Se consideră că variația mărimilor pe direcția de propagare este de forma $e^{-\Gamma z}$. Sistemul (2) se descompune în 8 ecuații scalare. Prin eliminări succesive se ajunge la o ecuație care să-l cuprindă numai pe H_z, ce joacă oarecum un rol deosebit, fiind singura componentă a cîmpului pe direcția de propagare. (S-a presupus $E_z = 0$). Această ecuație este :

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H_z}{\partial y^2} = -(\Gamma^2 + \omega^2\mu\varepsilon)H_z \tag{3}$$

Dacă se notează :

$$k^2 = \Gamma^2 + \omega^2\,\mu\varepsilon \tag{4}$$

și se rezolvă ecuația (3) prin metoda separării variabilelor, se obțin următoarele soluții, ținînd seama de condițiile la limită : componentele tangențiale ale cîmpului electric la pereți sînt nule, toate componentele variază în funcție de z după legea $e^{-\Gamma z}$, iar în funcție de timp după legea $e^{j\omega t}$.

$$E_x = \frac{j\omega\mu}{k^2} H_0 \frac{m\pi}{a} \cos\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) e^{j(\omega t - Bz)} \tag{5}$$

$$E_y = -\frac{j\omega\mu}{k^2} H_0 \frac{n\pi}{b} \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right) e^{j(\omega t - Bz)} \tag{6}$$

$$E_z = 0 \tag{7}$$

$$H_x = \frac{jB}{k^2} H_0 \frac{m\pi}{a} \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right) e^{j(\omega t - Bz)} \tag{8}$$

$$H_y = \frac{jB}{k^2} H_0 \frac{n\pi}{b} \cos\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) e^{j(\omega t - Bz)} \tag{9}$$

$$H_z = H_0 \cos\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right) e^{j(\omega t - Bz)} \tag{10}$$

În care constanta de propagare

$$\Gamma = \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 - \omega^2\mu\varepsilon} \tag{11}$$

Constanta de fază

$$B = \omega\sqrt{\mu\varepsilon}\sqrt{1 - \left(\frac{f_c}{f}\right)^2} \tag{12}$$

iar constanta k are valoarea

$$k^2 = \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 \tag{13}$$

Aceste soluții definesc modul TE_{mn}
Conform definiției, frecvența critică se obține din condiția

$$\Gamma = 0 \tag{14}$$

adică

$$f_c = \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu\varepsilon}}\sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \tag{15}$$

În funcție de frecvența critică constanta de propagare ia valoarea

$$\Gamma = \omega\sqrt{\mu\varepsilon}\sqrt{\left(\frac{f_c}{f}\right)^2 - 1} \tag{16}$$

Pentru $f < f_c$ Γ este real, unda se atenuează foarte rapid cu distanța z. Atenuarea este cu atît mai rapidă cu cît frecvența f este mai mică decît frecvența critică.

Pentru $f > f_c$ Γ devine pur imaginar și se reduce la o constantă de fază. Se notează $\Gamma = jB$, unde B este dat de (12).

În relațiile 5—10, toate componentele cîmpului sînt funcție de o singură constantă H_0. Ea este amplitudinea componentei H_z în origine, la timpul $t = 0$. Semnificația numerelor m și n este aceea că ele reprezintă respectiv numărul de semiperioade de variație pe direcțiile x și y. Dînd valori particulare numerelor m și n vom obține diverse moduri TE.

Modul TE_{01}.

Dacă m și n ar fi simultan egale cu zero, atunci după cum rezultă din relațiile (5—10) toate componentele s-ar anula și problema nu s-ar mai studia, avînd soluții banale. Prin urmare cazul cel mai simplu este cînd unul din numerele m și n este nenul, iar celălalt egal cu zero. Fie $m = 0$ și $n = 1$. Din (13) și (15) rezultă

$$k_{01} = \frac{\pi}{b} \tag{17}$$

$$f_{c_{01}} = \frac{1}{2b\sqrt{\mu\varepsilon}}$$

Dacă în interiorul ghidului dielectricul este aerul, atunci

$$f_{c_{01}} = \frac{c}{2b}$$

iar lungimea de undă critică măsurată ca în spațiul liber ar fi :

$$\lambda_{c_{01}} = 2b$$

După relațiile 5—10, cîmpul în interiorul ghidului este :

$$\left.\begin{aligned} E_x &= j\frac{\omega\mu}{k_{01}} H_0 \sin\left(\frac{\pi}{b}y\right) e^{j(\omega t - B_{01}z)} \\ E_y &= 0 \\ E_z &= 0 \\ H_x &= 0 \\ H_y &= \frac{jB_{01}}{k_{01}} H_0 \sin\left(\frac{\pi}{b}y\right) e^{j(\omega t - B_{01}z)} \\ H_z &= H_0 \cos\left(\frac{\pi}{b}y\right) e^{j(\omega t - B_{01}z)} \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

Deci cîmpul s-a redus numai la trei componente, una electrică și două magnetice, iar proprietățile modului TE_{01} sînt independente de dimensiunea „a" a ghidului, depinzînd numai de „b".

Imaginea cîmpului în interiorul ghidului se determină după distribuția liniilor vectoriale ale vectorilor $\vec{E}$ și $\vec{H}$. Valorile lor reale, instantanee după (19) vor fi :

$$\left.\begin{aligned} \widetilde{E}_x &= -\frac{\omega\mu}{k_{01}} H_0 \sin\left(\frac{\pi}{b}y\right) \sin(\omega t - B_{01}z) \\ \widetilde{H}_y &= -\frac{B_{01}}{k_{01}} H_0 \sin\left(\frac{\pi}{b}y\right) \sin(\omega t - B_{01}z) \\ \widetilde{H}_z &= H_0 \cos\left(\frac{\pi}{b}y\right) \cos(\omega t - B_{01}z) \end{aligned}\right\}$$

Liniile vectoriale ale vectorului $\vec{E}$, se reduc la drepte perpendiculare pe fețele de sus și de jos ale ghidului. Densitatea lor variază după legea $\sin\left(\frac{\pi}{b}y\right)$ pe direcția y și după legea $\sin(B_{01}z)$ pe direcția z, la momentul $t = 0$. Familia liniilor vectoriale pentru vectorul $\vec{H}$ se află din integrarea ecuației :

$$\frac{dy}{H_y} = \frac{dz}{H_z} \qquad (21)$$

obținîndu-se ecuația

$$\sin\left(\frac{\pi}{b}y\right) \cos(\omega t - B_{01}z) = \text{const.} \qquad (22)$$

Deci liniile vectoriale ale lui $\vec{H}$ sînt curbe plane aflate în plane paralele cu planul *yoz*, perpendiculare pe cîmpul electric. Distribuția liniilor vectoare este arătată în fig. 2.

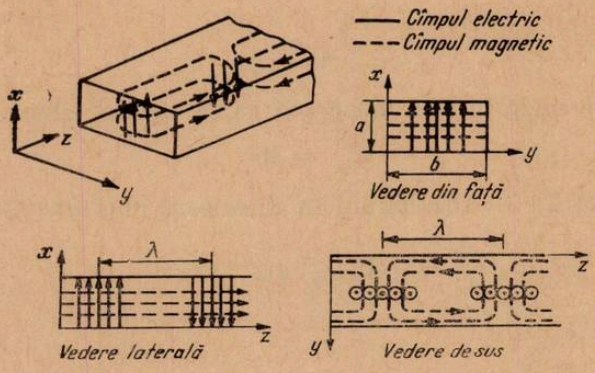


Fig. 2

Modul TE_{0n}.

Dînd lui n valorile 2, 3 etc. și lăsînd $m = 0$ găsim și celelalte moduri TE_{02}, TE_{03}, etc. Vom căuta să generalizăm acum luînd

$$m = 0\,;\; n = n$$

O generalizare nu în sensul general al cuvîntului, pentru că TE_{mn} este cazul cel mai general, ci o generalizare a unui caz particular. Atunci

$$k_{on} = \frac{n\pi}{b} \tag{23}$$

$$f_{c_{on}} = \frac{n}{2\sqrt{\mu\varepsilon}} \cdot \frac{1}{b} \tag{24}$$

$$\left.\begin{aligned} \widetilde{E}_x &= -\frac{\omega\mu}{k_{on}} H_0 \sin\left(\frac{n\pi}{b} y\right) \sin(\omega t - B_{on} z) \\ \widetilde{H}_y &= -\frac{B_{on}}{k_{on}} H_0 \sin\left(\frac{n\pi}{b} y\right) \sin \omega t - B_{on} z) \\ \widetilde{H}_z &= H_0 \cos\left(\frac{n\pi}{b} y\right) \cos(\omega t - B_{on} z) \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Din relațiile (18) și 24 rezultă că

$$f_{c_{on}} = n f_{c_{01}} \tag{26}$$

Prin definiție modulului dominant îi corespunde cea mai mică frecvență critică. În cazul nostru înseamnă că modul dominant va fi modul TE_{01}.

Liniile vectoriale ale cîmpului $\vec{E}$ sînt drepte perpendiculare pe feţele de sus şi de jos, densitatea lor variind după legea $\sin(B_{on}z)$ pe direcţia z (la momentul $t = 0$ şi după legea $\sin\frac{n\pi}{b}y$ pe direcţia y. Ne vom opri asupra acestei din urmă variaţii. Dacă n este impar, adică $n = 2k + 1$ atunci

$$\sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) = 1$$

pentru valorile

$$y_0 = \frac{1}{2}\cdot\frac{b}{2k+1}; \quad y_1 = \left(1+\frac{1}{2}\right)\frac{b}{2k+1} \quad \ldots y_{2k} = \left(2k+\frac{1}{2}\right)\frac{b}{2k+1}$$

avînd $2k + 1$ maxime. Minimele vor exista pentru

$$y_0' = 0; \quad y_1' = 1\frac{b}{2k+1}, \quad \ldots y_{2k+1} = (2k+1)\frac{b}{2k+1}$$

cînd

$$\sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) = \sin\left[(2k+1)\frac{\pi}{b}y\right] = 0$$

existînd deci $2k + 2$ minime.

Deoarece $n = 2k + 1$, înseamnă că există n — maxime şi $n + 1$ minime.

Dacă n este par, adică $n = 2k$, analog se ajunge la aceeaşi concluzie. De aceea în final putem spune că modul T_{0n} prezintă în cazul cîmpului electric „n" şi maxime „$n + 1$" minime.

Familia liniilor vectoriale ale cîmpului $\vec{H}$ se obţine printr-un calcul analog ca la modul TE_{01}, obţinîndu-se ecuaţia :

$$\sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right)\cos(\omega t - B_{on}z) = \text{const} \qquad (27)$$

ceea ce arată că liniile vectoriale magnetice sînt curbe plane situate în plane paralele cu yoz, perpendiculare pe cîmpul electric.

Modul TE_{m0}.

Dînd lui m valorile 1, 2 etc. se obţin modurile TE_{10}, TE_{20} etc. la fel ca modurile TE_{01}, TE_{02}, cu remarca că structura cîmpului este rotită cu 90°.

Pentru modul TE_{10} se găsește:

$$\left.\begin{aligned} k_{10} &= \frac{\pi}{a} \\ f_{c_{10}} &= \frac{1}{2a\sqrt{\mu\varepsilon}} \\ E_x &= 0 \\ E_y &= -\frac{j\omega\mu}{k_{10}} H_0 \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) e^{j(\omega t - B_{10}z)} \\ E_z &= 0 \\ H_x &= \frac{j B_{10}}{k_{10}} H_0 \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) e^{j(\omega t - B_{10}z)} \\ H_y &= 0 \\ H_z &= H_0 \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) e^{j(\omega t - B_{10}z)} \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Acum liniile vectoriale ale cîmpului $\vec{E}$ se reduc la drepte perpendiculare pe fețele laterale ale ghidului, iar liniile vectoriale ale cîmpului $\vec{H}$ sînt curbe plane care se găsesc în plane paralele cu xoz.

La modurile TE_{mo}

$$f_{cmo} = \frac{m}{2a\sqrt{\mu\varepsilon}} = m f_{c_{10}} \tag{29}$$

Deoarece am considerat că latura mai mare este pe axa y, adică $b > a$, din comparația modurilor TE_{on} și TE_{mo} rezultă că modul dominant este modul TE_{01}, deoarece

$$f_{c_{01}} < f_{c_{10}} \tag{30}$$

Modurile TE_{mn}.

Modurile la care $m \neq 0$ și $n \neq 0$ au o structură ceva mai complicată, deoarece cîmpul are cinci componente. Liniile vectoriale ale cîmpului $\vec{E}$ sînt curbe situate în plane paralele cu xoy, iar cîmpul magnetic H are o distribuție spațială. În cazul particular $m = 1$, $n = 1$.

$$\left.\begin{aligned} k_{11} &= \sqrt{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{b}\right)^2} \\ f_{c_{11}} &= \frac{1}{2\sqrt{\mu\varepsilon}} \sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}} \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

iar ecuațiile se deduc ușor din (5)—(10). Se observă că frecvența critică depinde de dimensiunile ghidului și este mai mare decît $f_{c_{01}}$.

Modurile TM.

În ghidurile de undă pot exista pe lîngă modurile transversale electrice şi al doilea tip, moduri transversal magnetice care se caracterizează prin aceea că

$$H_z = 0$$

Pentru aflarea soluţiilor se procedează analog ca la cazul TE. Pornind de la ecuaţiile lui Marxwell şi presupunînd că legea de propagare de-a-lungul axei ghidului este tot de forma $e^{-\Gamma z}$ prin eliminări succesive se obţine pentru E_z ecuaţia

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial y^2} = -k^2 E_z \tag{32}$$

care se rezolvă prin metoda separării variabilelor. Condiţiile la limită se impun componentei E_z ce trebuie să se anuleze pe cei patru pereţi, adică $E_z = 0$ pentru $x = 0$; $x = a$, $y = 0$, şi $y = b$. Se obţin următoarele ecuaţii:

$$E_x = -\frac{jB}{k^2} E_0 \frac{m\pi}{a} \cos\left(\frac{m\pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b} y\right) e^{j(\omega t - Bz)} \tag{33}$$

$$E_y = -\frac{jB}{k^2} E_0 \frac{n\pi}{b} \sin\left(\frac{m\pi}{a} x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b} y\right) e^{j(\omega t - Bz)} \tag{34}$$

$$E_z = E_0 \sin\left(\frac{m\pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b} y\right) e^{j(\omega t - Bz)} \tag{35}$$

$$H_x = \frac{j\omega\varepsilon}{k^2} E_0 \frac{n\pi}{b} \sin\left(\frac{m\pi}{a} x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{b} y\right) e^{j(\omega t - Bz)} \tag{36}$$

$$H_y = -\frac{j\omega\varepsilon}{k^2} E_0 \frac{m\pi}{a} \cos\left(\frac{m\pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b} y\right) e^{j(\omega t - Bz)} \tag{37}$$

$$H_z = 0 \tag{38}$$

Conform acestor ecuaţii se constată că toate componentele se anulează pentru $m \neq 0$, $n = 0$ adică nu există moduri TM_{mo}. De asemenea şi modurile TM_{om} nu există pentru că se obţine acelaşi rezultat cînd $m = 0$ şi $n \neq 0$.

În concluzie în ghidurile de undă dreptunghiulare nu pot exista moduri TM cu unul din indici nul.

Pentru celelalte moduri posibile liniile vectoriale ale cîmpului $\vec{E}$ sînt curbe spaţiale, iar liniile vectoriale ale cîmpului $\vec{H}$ sînt curbe plane aflate în plane paralele cu planul xoy.

Într-un caz particular în care $m = 1$, $n = 1$ se obţine

$$k_{11} = \sqrt{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{b}\right)^2} \tag{39}$$

$$f_{c_{11}} = \frac{1}{2\sqrt{\mu\varepsilon}} \sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}} \tag{40}$$

şi ecuaţiile corespunzătoare.

Înclinația vectorului $\vec{H}$ într-un punct de coordonate xy este

$$tg\alpha = \frac{H_x}{H_y} = -\frac{a}{b} tg\left(\frac{\pi}{a} x\right) ctg\left(\frac{\pi}{b} y\right) \qquad (41)$$

Pentru $x = 0$, $x = a \rightarrow tg\alpha = 0$; vectorul $\vec{H}$ este tangent la pereții orizontali.

Pentru $y = 0$; $y = b \rightarrow tg\alpha = \infty$; vectorul $\vec{H}$ este perpendicular pe pereții orizontali.

—— Cîmpul electric
– – – Cîmpul magnetic

Fig. 3

Pentru $x = a/2$, $\text{tg}\alpha = \frac{1}{2}$ vectorul $\vec{H}$ este perpendicular pe pereții orizontali, iar pentru $y = b/2$, $\text{tg}\alpha = 0$ și vectorul $\vec{H}$ este paralel cu pereții orizontali. Examinînd astfel în diverse puncte înclinarea vectorului $\vec{H}$ și știind că liniile vectoriale sînt tangente la acesta se ajunge la o familie de curbe ca în fig. 3.

Din relațiile (40 și 31) rezultă că frecvența critică a modului TM_{11} coincide cu frecvența critică a modului TE_{11}.

Privire generală asupra modurilor TE și TM

Considerînd ansamblul tuturor modurilor care se pot propaga în ghidul dreptunghiular, reiese că modul dominant, respectiv modul căruia îi corespunde cea mai mică frecvență critică, este modul TE_{01}, cu

$$f_{c_{01}} = \frac{1}{2b\sqrt{\mu\varepsilon}}$$

Celelalte moduri, cu o structură a cîmpului mai complicată, se numesc moduri de ordin superior. Ele nu au nici o utilizare practică, deoarece duc la mărirea secțiunii ghidului de undă și la creșterea pierderilor.

De obicei modurile superioare nu pot fi obținute decît printr-o construcție specială a elementelor care le generează. În schimb, pot lua naștere în locurile de introducere sau de extragere a energiei din ghidul de undă precum și în locurile de distorsionare a cîmpului (îndoiri, discontinuități în forma ghidului, etc.). Configurația cîmpurilor în aceste puncte constă în modul dominant și moduri de ordin superior în asemenea proporții, încît suma componentelor lor dau aspectul cîmpului existent în realitate.

Condițiile de suprimare a modurilor de ordin superior limitează banda utilă de unde care poate fi transmisă printr-un asemenea ghid

și determină totodată forma sa. Din această cauză la ghidurile dreptunghiulare lățimea se ia egală cu de două ori înălțimea adică $b = 2a$. În acest caz frecvența critică a modului TE_{10}

$$f_{c_{10}} = \frac{1}{b\sqrt{\mu\varepsilon}} \tag{42}$$

este de două ori mai mare decît a modului TE_{01}.

Frecvența critică a modurilor TE_{11} și TM_{11}

$$f_{c_{11}} = \frac{\sqrt{5}}{2b\sqrt{\mu\varepsilon}}$$

este de $\sqrt{5} \approx 2{,}23$ ori mai mare decît a modului TE_{01}.

În consecință pentru frecvențele cuprinse între $f_{c_{01}}$ și $2f_{c_{01}}$ în ghidul de undă dreptunghiular cu raportul laturilor 2 : 1 se va propaga numai modul TE_{01}. Acest lucru este de mare importanță, deoarece în marea majoritate a cazurilor practice, se caută să se asigure asemenea condiții, încît să se propage doar un singur mod, modul dominant.

Puterea transmisă prin ghid.

Puterea care se transmite se va datora numai componentelor longitudinale ale vectorului UMOV—POYTING. Puterea corespunzătoare componentei transversale se va reflecta de pereți. De aceea, puterea transmisă se va determina cu ajutorul relației

$$S_{long} = \vec{E}_{tr} \times \vec{H}_{tr} = |E_{tr}||H_{tr}| \tag{44}$$

deoarece $E_{tr} \perp H_{tr}$ și în fază.

Puterea medie transmisă se obține integrînd pe suprafața unei secțiuni transversale.

$$P = \frac{1}{T}\int_0^T dt \int_\Sigma S_{long}\, dx\, dy \tag{45}$$

În cazul modului dominant

$$P = \frac{1}{T}\int_0^T \frac{\omega\mu}{k_{01}} B_{01} H_0^2 \sin^2(\omega t - B_{01} z)\, dt \int_0^a dx \int_0^b \sin^2\left(\frac{\pi}{b} y\right) dy \tag{46}$$

Întrucît integralele

$$\frac{1}{T}\int_0^T \sin^2(\omega t - B_{01} z)\, dt = \frac{1}{2}$$

$$\int_0^b \sin^2\left(\frac{\pi}{b} y\right) dy = \frac{b}{2}$$

rezultă

$$P = \frac{1}{4}\frac{\omega\mu}{k_{01}^2} B_{01} H_0^2 ab \tag{47}$$

Înlocuind

$$k_{01} = 2\pi \sqrt{\mu\varepsilon}\, f_{c_{01}}$$

$$B_{01} = \omega \sqrt{\mu\varepsilon} \sqrt{1 - \left(\frac{f_{c_{01}}}{f^2}\right)^2}$$

Se obține

$$P = \frac{1}{4} ab \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\, H_0^2 \left(\frac{f}{f_{c_{01}}}\right)^2 \sqrt{1 - \left(\frac{f_{c_{01}}}{f}\right)^2} \qquad (48)$$

Valoarea puterii transmise a fost determinată în acest caz pentru o undă progresivă, adică în cazul ghidului perfect adaptat cînd nu există fenomene de reflexie.

Utilizarea ghidului

În practică, se lucrează pe modul dominant. Afară de cazul cînd dimensiunile ghidului de undă nu permit decît existența modului dominant, orice dispozitiv de excitație va produce simultan mai multe feluri de unde, unda dorită fiind totuși cea mai intensă. Simpla prezență a acestor unde, produce mărirea pierderilor, de aceea se introduc filtre care au menirea de a elimina modurile nedorite.

Un filtru de mod constă dintr-o rețea de conductori așezați astfel, încît să coincidă cu liniile vectoriale ale cîmpului electric. În felul acesta cîmpul electric al modului nedorit este scurtcircuitat și nu se poate propaga mai departe, propagîndu-se deci numai modul care are liniile vectoriale ale cîmpului electric perpendicular pe rețeaua de conductori.

Ghidurile de undă dreptunghiulare și-au găsit aplicații importante în tehnica frecvențelor ultraînalte și în domeniul lungimilor de undă centimetrice.

Transmiterea semnalelor de la antenă și spre antenă în instalațiile de radioreleu, radionavigație, radioastronomie etc., se realizează cu ajutorul acestor ghiduri cu care se construiește filtrul-diplexer, care asigură repartiția corectă a diferitelor canale pentru frecvențe foarte înalte.

În ceasurile atomice cu amoniac ghidul dreptunghiular servește ca sistem de transmisiune cu atenuare puternică, iar în calculatoarele electronice poate fi folosit ca acumulator de informație.

BIBLIOGRAFIE

[1] *A. B. Bremwell, R. B. Beam* : Theory and applications of microwaves Mc. Graw-Hill Book Company New-York, 1947.

[2] *C. G. Montgomery, E. M. Purcell R. H. Dicke* : Principles of microwave Circuits. Mc. Graw-Hill Company N. Yorkl 1948.

[3] *N. Marcuvitz* : Waveguide Handbook Mc. Graw-Hill Company N. York, 1951.

[4] *I. E. Tamm* : Bazele teoriei electricității, Ed. Tehnică, Bucureștil 1954.

[5] *L. R. Neiman, P. L. Kalantarev* : Bazele teoretice ale electrotehnicii, vol. III, Ed. Tehnică, București, 1956.

[6] *A. M. Tihonov, A. A. Samarski* : Ecuațiile fizicii matematice, Ed. Tehnică, București, 1956.

[7] *N. Sotirescu* : Radiotehnica frecvențelor ultraînalte, Ed. Militară, Bucureștti, 1959.

[8] *G. Rulea* : Tehnica frecvențelor foarte înalte, Ed. Tehnică, București, 1966.

PROBLEMĂ

INTERFERENȚA UNDELOR LUMINOASE CA INTERFERNEȚĂ DE UNDE ELECTROMAGNETICE

Asist. V. *FOCHIANU* Inst. Politehnic București

Concluzia teoretică care rezultă direct din rezolvarea sistemului de ecuații a lui Maxwell, confirmată direct prin experiențele lui H. Hertz, este că undele luminoase au natura undelor electromagnetice. Reprezentînd un cîmp electric monocromatic într-un punct din spațiu prin partea reală a expresiei $\vec{E}_p = A(\vec{r})e^{-i\omega t+\varphi_p} + A(\vec{r})\, e^{+i\omega t-\varphi_p}$ să se arate că:

1. Intensitatea undei luminoase I_p în punctul P poate fi scrisă sub forma: $I_p = < E^2 > = 2|A(\vec{r})|^2$.

2) Suprapunerea a două unde monocromatice coherente I_1 și I_2 în punctul P dă o intensitate $I_p = I_1 + I_2 + I_{12}$ unde I_{12} este termenul de interferență. Discutați.

3) Experiențele lui Fresnel și Arago cu lumină polarizată au demonstrat că două unde în cuadratură una față de alta nu pot produce fenomene de interferență. Plecînd de la acest rezultat empiric demonstrați că undele luminoase (deci undele electromagnetice) sînt unde transversale.

1) Din rezolvarea ecuației undelor $\Delta E = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$ rezultă că o soluție generală a acestei ecuații este o undă electromagnetică rezultată prin suprapunerea a două unde ce se propagă în sensuri contrare $E(x-ct) + E(x+ct)$. Acest rezultat conduce la a considera ca expresie generală pentru cîmpul electromagnetic monocromatic, considerat partea reală a expresiei $\vec{E}_p(\vec{r}, t) = A(\vec{r})\, e^{+i\varphi} e^{-i\omega t} + A^*(\vec{r})\, e^{-i\varphi} e^{+i\omega t}$, unde $A(\vec{r})$ este amplitudinea cîmpului, $\vec{r}(x, y, z)$ este vectorul de poziție al cîmpului considerat, φ_p este defazajul în punctul P și $e^{\pm i\omega t}$ este factorul monocromatic.

Intensitatea luminii fiind definită prin energia care traversează în unitatea de timp unitatea de suprafață perpendiculară pe direcția de propagare a luminii, putem aproxima intensitatea luminii prin densitatea de energie electromagnetică w_p din jurul punctului P:

$$I_p = w_p = <\frac{1}{2}(\varepsilon E^2 + \mu H^2)> \varepsilon < E^2 > = \mu < H^2 >$$

Neglijînd constantele și avînd în vedere că compararea intensităților se va face în același punct al cîmpului (deci același ε, μ) și cum din experiențele lui Wigner rezultă că vectorul luminos este vectorul cîmp electric, putem considera valoarea medie în timp a vectorului electric $< E^2 >$ ca o măsură a intensității luminii și deci:

$$I = < E^2 > = <[A(\vec{r})\, e^{i\varphi} e^{-i\omega t} + A^*(\vec{r}) e^{-i\varphi} e^{i\omega t}] \cdot [A(\vec{r})\, e^{i\varphi} e^{-i\omega t} +$$

$$+ A^*(\vec{r})\, e^{-i\varphi} e^{i\omega t}] > = A^2(\vec{r})\, e^{i2\varphi} < e^{-i2\omega t} > + A^{*2}(\vec{r})\, e^{-i2\varphi} < e^{i2\omega t} > +$$

$$+ 2A(\vec{r})^* \cdot A(\vec{r})$$

și cum media lui $e^{\pm i2\omega t}$ este luată pe un interval de timp t mult mai mare în raport cu perioada de oscilație T a luminii ($T \sim 10^{-15}$ secunde) media în timp asupra acestui factor cromatic este nulă.

Deci:

$$I = <E^2> = 2\,A(\vec{r})\cdot A^*(\vec{r}) = 2\,|A(\vec{r})|^2$$

iar dacă neglijăm așa cum am mai făcut factorul constant 2, putem considera că intensitatea luminii este măsurată prin:

$$I = |A(\vec{r})|^2$$

2) Considerăm că în punctul P cîmpul electric al fiecărei din cele două unde coherente este dat de expresia:

$$\vec{E}_{1p} = A_1(\vec{r})\,e^{i\varphi_1}\,e^{-i\omega t} + A_1^*(\vec{r})\,e^{-i\varphi_1}\,e^{i\omega t}$$

$$\vec{E}_{2p} = A_2(\vec{r})\,e^{i\varphi_2}\,e^{-1\omega t} + A_2^*(\vec{r})\,e^{-i\varphi_2}\,e^{i\omega t}$$

și cîmpul electric total $\vec{E}_p$ rezultă conform principiului superpotiziei din suprapunerea celor două cîmpuri electrice: $\vec{E}_p = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$.

Pentru a calcula intensitatea luminoasă în punctul P vom căuta deci expresia lui $< E^2 >$

$$I_p = <E^2> = <E_1^2> + <E_2^2> + 2\cdot <E_1\cdot E_2>$$

$$I_p = I_1 + I_2 + I_{12},$$

termenul I_{12} numindu-se factor de interferență căci evident fenomenul de interferență are loc numai în măsura în care $I_{12} \neq 0$, în caz contrar avînd numai o simplă adiționare a celor două raze în punctul considerat P.

Calculul factorului de interferență:

$$I_{12} = 2\cdot <\vec{E}_1\cdot\vec{E}_2> = 2\cdot <[A_1(\vec{r})\cdot A(\vec{r})\,e^{i(\varphi_1+\varphi_2)}\,e^{-i2\omega t} +$$

$$+ A_1^*(\vec{r})\,A_2^*(\vec{r})\,e^{-i(\varphi_1+\varphi_2)}\cdot e^{i2\omega t} + A_1(\vec{r})\,A_2^*(\vec{r})\,e^{i(\varphi_1+\varphi_2)} + A_1^*(\vec{r})\,A_2(\vec{r})\,e^{-i(\varphi_1+\varphi_2)}] >$$

și din motivele arătate la punctul 1) — media în timpul $t \gg T$ asupra factorului cromatic $e^{\pm i\omega t}$ fiind nulă și notînd cu $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$, obținem:

$$I_{12} = 2\cdot[A_1(\vec{r})\,A_2^*(\vec{r})\,e^{i\varphi} + A_1^*(\vec{r})\,A_2(\vec{r})\,e^{-i\varphi}]$$

și considerînd acum numai partea reală a acestei expresii:

$$R\{I_{12}\} = 4\,a_1(\vec{r})\,a_2(\vec{r})\cdot\cos\varphi$$

unde $a_1(\vec{r})$ și $a_2(\vec{r})$ sînt părțile reale ale lui $A_1(\vec{r})$ și $A_2(\vec{r})$ și cum $I_1 = 2\,|A_1(\vec{r})|^2$, $I_2 = 2\,|A_2(\vec{r})|^2$, putem considera $\sqrt{I_1} = \sqrt{2}\,a_1$ și $\sqrt{I_2} = \sqrt{2}\,a_2$ și deci:

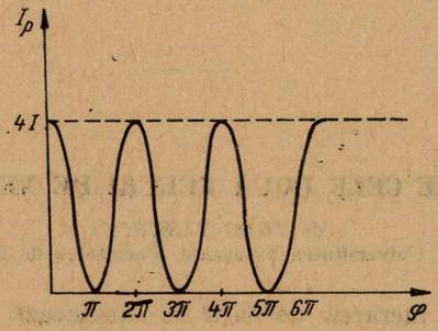
$$I_{12} = 4\,a_1(\vec{r})\,a_2(\vec{r})\,\cos\varphi = 2\sqrt{I_1 I_2}\cos\varphi$$

$$I_p = I_1 + I_2 + 2\cdot\sqrt{I_1 I_2}\cdot\cos\varphi$$

Intensitatea este maximă în punctul P (franjă luminoasă de maxim) pentru cazurile în care $\cos\varphi = +1$, adică $\varphi = 0{,}2\,\pi,\ 4\,\pi,\ \ldots\ 2k\pi,\ \ldots$ și $I_{p\cdot max} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}$ și este minimă (franje întunecată de minim) pentru cazurile în care $\cos\varphi = -1$, adică cînd $\varphi = \pi,\ 3\,\pi,\ \ldots\ 2\,(k+1)\,\pi$, ... și $I_{p\cdot min} = I_1 + I_2 - 2\cdot\sqrt{I_1 I_2}$

Pentru cazul particular în care $I_1 = I_2 = I$ avem :

$$I_p = 2\cdot I\cdot(1 + \cos\cdot\varphi) = 4\cdot I\cdot\cos^2\cdot\frac{\varphi}{2}$$



3) Cele două unde fiind polarizate în cuadratură una față de cealaltă, putem presupune, printr-o alegere corespunzătoare a sistemului de axe de coordonate, că ambele unde se propagă de-a-lungul lui Oz, dar vectorul luminos E_1 să oscileze numai în planul XOY $(z = 0)$ și vectorul luminos E_2 să oscileze numai în planul XOZ $(y = 0)$. În acest caz putem considera făcînd proiecția pe axe :

$$\vec{E}_1(\vec{r}, t) = A_1(\vec{r})\, e^{i\varphi_1}\, e^{-i\omega t} + A_1^*(\vec{r})\, e^{-i\varphi_1}\, e^{i\omega t} = [a_{1x}(\vec{r})\,\vec{i} + a_{1y}(\vec{r})\,\vec{j} +$$

$$+ a_{1z}(\vec{r})\,\vec{k}]\cdot e^{i\varphi_1}\, e^{-i\omega t} + [a_{1x}^*(\vec{r})\,\vec{i} + a_{1y}^*(\vec{r})\,\vec{j} + a_{1z}^*(\vec{r})\,\vec{k}]\, e^{-i\varphi_1}\, e^{i\omega t} =$$

$$= (a_{1x}\,\vec{i} + a_{1y}\,\vec{j})\, e^{i\varphi_1}\, e^{-i\omega t} + (a_{1x}^*\,\vec{i} + a_{1y}^*\,\vec{j})\, e^{i\omega t}\, e^{-i\varphi_1}$$

și analog

$$\vec{E}_2(\vec{r}, t) = (a_{2x}\,\vec{i} + a_{2z}\,\vec{k})\, e^{i\varphi_2}\, e^{-i\omega t} + (a_{2x}^*\,\vec{i} + a_{2z}^*\,\vec{k})\, e^{-i\varphi_2}\, e^{i\omega t}$$

Deci factorul de interferență este :

$$I_{12} = 2\cdot[A_1(\vec{r})\, A_2^*(\vec{r})\, e^{i\varphi} + A_1^*(\vec{r})\, A_2(\vec{r})\, e^{-i\varphi}] = 2\cdot(a_{1x}\, a_{2x}^*\, e^{i\varphi} + a_{1x}^*\, a_{2x}\, e^{-i\varphi})$$

și considerînd numai partea reală a termenului de interferență putem scrie :

$$R\{I_{12}\} = 2\,(a_{1x}\, a_{2x}^* + a_{1x}^*\, a_{2x})\cdot\cos\cdot\varphi$$

și cum în acest caz nu se observă niciun fenomen de interferență înseamnă că acest termen este nul. Avînd în vedere că am considerat cazul cel mai general și deci nu avem niciun motiv în a particulariza numai una din

unde prin alegerea lui $a_{1x} = a_{1x}^* = 0$ sau $a_{2x} = a_{2x}^* = 0$ vom putea considera că toţi aceşti coeficienţi sînt nuli simultan şi deci:

$$\vec{E}_1(\vec{r}, t) = a_{1y}(\vec{r})\vec{j}\, e^{i\varphi_1} e^{-i\omega t} + a_{1y}(\vec{r})\vec{j}\, e^{-i\varphi_1} e^{i\omega t}$$

$$\vec{E}_2(\vec{r}, t) = a_{2z}(\vec{r})\vec{k}\, e^{i\varphi_2} e^{-i\omega t} + a_{2z}(\vec{r})\vec{k}\, e^{-i\varphi_2} e^{i\omega t}$$

adică cele două unde luminoase sînt două unde transversale.

— Obs. S-a notat cu steluţă * partea complex conjugată.

DESPRE CELE DOUĂ FELURI DE NEUTRINO

de *TORO TIBERIU*
Universitatea Timişoara, Facultatea de Fizică

Rezumat. În lucrarea de faţă se analizează problema existenţei celor două feluri de neutrino, a neidentităţii între neutrinul electronic (ν_e) şi neutrinul miu mezonic (ν_μ). După o scurtă introducere (§1) în care este indicată punerea problemei, se abordează dezintegrările anomale ale mezonului μ (§2). Legat de aceasta, în §3 se studiază ipoteza celor două feluri de neutrino şi modul cum această ipoteză explică inexistenţa în natură a dezintegrărilor anomale miuonice. În partea a doua se descriu experienţele de punere în evidenţă a neutrinului miuonic, efectuate cu succes în ultimii ani la Brookhaven (SUA) şi la CERN-Geneva (§4) cît şi experienţele de observare a neutrinului miuonic cosmic (§5) realizate de grupurile „Case-Wits" şi „K.G.F.". În încheire se menţionează o posibilitate de verificare a ipotezei bozonului intermediar, folosind experienţele de neutrino cosmic şi se amintesc cîteva idei legate de proprietăţile fizice ale neutrinului miuonic.

§ 1. Introducere

În urma descoperirii neconservării parităţii la interacţiuni slabe [1], am reuşit să cunoaştem mai bine proprietăţile particulei neutrino. Astfel, în jurul anilor 1958—59, a devenit destul de clar că, masa de repaus a neutrinului este riguros egală cu zero [2], că el are sarcină leptonică [3] şi elicitate [4]. S-a arătat atît teoretic cît şi experimental că neutrinul şi antineutrinul sînt particule distincte din punct de vedere fizic [5], ele deosebindu-se prin semnul sarcinii leptonice şi al elicităţii [3—4].

Se părea că, referitor la proprietăţile neutrinului, totul este în perfectă ordine. Dar, iată că începutul deceniului al şaselea al secolului nostru, în special ultimii trei ani, aduc noi surprize îmbogăţind substanţial imaginea noastră despre neutrino cu noi trăsături interesante.

Prin perfecţionarea aparaturii de cercetare, folosită în fizica particulelor elementare (acceleratoare de particule de energii mari, camere cu bule, camere cu scîntei etc.) a apărut un nou domeniu al fizicii neutrinului, numit fizica neutrinului de energii înalte [6]. Datorită cer-

cetărilor intense, efectuate în ultimii trei ani, astăzi deja știm că de fapt există în natură nu un singur fel de neutrino, (respectiv antineutrino) ci două : un neutrino electronic (ν_e) și antiparticula sa ($\tilde{\nu}_e$) și un altul miu-mezonic (ν_μ) cu antiparticula sa ($\tilde{\nu}_\mu$).

În descoperirea acestui nou fel de neutrino, un rol important l-au jucat acele particule, care sînt considerate ca „oaspeți nepoftiți" în familia particulelor elementare : mezonii μ și despre care nici astăzi nu se știe precis prin ce altceva se mai deosebesc de electroni în afara masei de repaos.

Pentru a putea înțelege cît mai bine cum s-a născut ideea existenței neutrinului miuonic și modalitatea de observare experimentală a lui, să abordăm, mai întîi, pe scurt, problema dezintegrărilor anomale ale mezonilor μ.

§ 2. Dezintegrările anomale ale mezonului μ

Este cunoscut, că mezonii $\mu^\pm$ fac parte din familia leptonilor avînd masa de 206 ori mai mare decît masa electronului și spinul 1/2 [7]—[8]. Fiind particule instabile, după un timp de $\tau_\mu = 2{,}2.10^{-6}$ sec, se dezintegrează conform reacției următoare

$$\mu^\pm \longrightarrow e^\pm + \nu + \tilde{\nu} \qquad (1)$$

Aceasta se numește *dezintegrarea normală* a miuonlului și ea are loc spontan cu o probabilitate destul de mare.

Un alt proces în care ia parte mezonul μ, este captura miuonului de către nucleul Z^A

$$\mu^- + Z^A \longrightarrow (Z-1)^A + \nu \qquad (2)$$

Ambele procese se desfășoară pe baza legii conservării sarcinii leptonice [3]. Dar oare numai acestea sînt procesele posibile în care participă mezonul, și care să fie permise de legea conservării sarcinii leptonice?

Se poate verifica imediat că mai există încă trei procese care ar fi posibile conform conservării sarcinii leptonice. Acestea sînt următoarele :

$$\mu^\pm \longrightarrow e^\pm + \gamma$$

$$\mu^\pm \longrightarrow e^\pm + e^+ + e^-$$

$$\mu^- + Z \longrightarrow Z^* + e^-$$

Spre deosebire de reacțiile (1) și (2), procesele de mai sus su fost denumite *dezintegrări anomale ale mezonului* μ. Bineînțeles că imediat s-a pus problema dacă aceste dezintegrări sînt sau nu observate în natură ? Pentru această a început o mare campanie de căutare, de „vînătoare" a dezintegrărilor anomale miuonice.

Studiind atît teoretic cît și experimental dezintegrările anomale ale miuonului, s-a arătat că ele prezintă o mare importanță pentru interacțiunile slabe, natura lor fiind legată de cîteva probleme fundamentale atît ale acestor interacțiuni, cît și ale fizicii neutrinului [8].

Să urmărim, în primul rînd, ce arată cercetările experimentale despre aceste procese.

A. Dezintegrarea $\mu^{\pm} \longrightarrow e^{\pm} + \gamma$.

Dacă există procesul

$$\mu^{\pm} \longrightarrow e^{\pm} + \gamma \qquad (3)$$

în care mezonul $\mu^{\pm}$ se dezintegrează într-un electron (pozitron) cu emisie de cuantă γ, atunci ar fi necesar să cunoaștem cît de des se produce el, față de dezintegrarea normală a miuonului ($\mu^{\pm} \rightarrow e^{\pm} + \nu + \tilde{\nu}$). În acest scop vom introduce raportul probabilităților de apariție al celor două procese în felul următor

$$\rho_{ex}(\mu \longrightarrow e + \gamma) = \frac{W(\mu \longrightarrow e + \gamma)}{W(\mu \longrightarrow e + \nu + \tilde{\nu})}$$

Toate încercările experimentale au ca scop, de a stabili limita superioară a acestui raport. În această dezintegrare anomală a mezonului μ (3), (dacă ea există) $e^{\pm}$ și cuanta γ trebuie să fie emise în direcții opuse și să aibă o energie de $\approx$ 53 MeV. Deci problema observării experimentale a dezintegrării (3) constă în măsurarea exactă a energiilor electronilor (pozitronilor) și a fotonilor γ. În acest scop s-au folosit metode diferite. Krestnikov și colaboratorii [9] au cercetat existența dezintegrării anomale (3) cu ajutorul unei camere cu bule cu freon (CCIF). Ei au studiat 91.000 de dezintegrări ale mezonului μ, dar, nu au reușit să găsească nici un eveniment care să poată fi interpretat ca un proces de dezintegrare anomală (3). Din experiența lor rezultă că $\rho_{ex}(\mu \rightarrow e + \gamma) < 4 \cdot 10^{-5}$. R. Crittenden et al. [10] în 1961, cu o metodă analoagă, din studierea a 220.000 dezintegrări ale miuonului μ^{+}, au obținut $\rho_{ex} < 2{,}5 \cdot 10^{-5}$.

O altă metodă constă în utilizarea contoarelor cu scintilație pentru înregistrarea particulelor cu energie de aproximativ 53—55 MeV, așezate în ambele părți ale unei ținte în care are loc dezintegrarea miuonului.

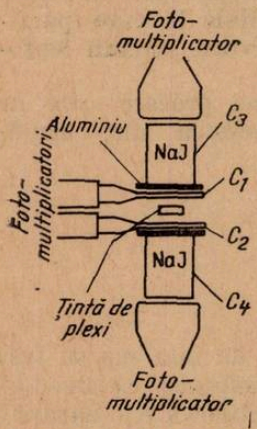


Fig. 1

H. F. Davis et al. [11] pentru înregistrarea pozitronilor și cuantelor γ, au utilizat două telescoape formate din contoare cu scintilație și contoare Cerenkov cu apă. Ei au obținut $\rho_{ex} < 2 \cdot 10^{-5}$.

Pentru exemplificare, să descriem aparatura folosită în experiențele grupului lui S. Frankel [12], în 1960. Schema experienței este redată în figura 1. Pozitronii și fotonii care zboară în direcții opuse sînt înregistrați de două contoare C_3, C_4 care folosesc ca scintilator două cristale mari de NaJ (Tl) avînd diametru de 12,5 cm și înălțime de 15 cm. Contoarele C_1, C_2 cu scintilator din material plastic joacă rolul de contoare în anticoincidență. Analizînd aproape 9.10^6 dezintegrări, s-a obținut că limita superioară a lui $\rho_{ex} < 1{,}2.10^{-6}$.

În ultimul timp, prin folosirea camerelor cu scînteie pentru înregistrarea particulelor, grupul lui A. I. Alihanov [13] (ITEF) în URSS, cît și cele două colective americane, conduse de Frankel [12] (Berkeley) respectiv de Bartlett [14] (Columbia) au obținut pentru probabilitatea relativă a dezintegrării anomale ρ_{ex} o limită superioară mai mică decît $6 \cdot 10^{-8}$ ($\rho_{ex} < 6.10^{-8}$).

În tabelul alăturat sînt trecute cîteva din rezultatele cele mai importante care se referă la dezintegrarea anomală (3).

Experiențele pentru cercetarea dezintegrării anomale $\mu \to e + \gamma$

Autor	Anul	Metoda de înregistrare a electronilor și fotonilor în dezintegrarea $\mu \to e + \gamma$	Limita superioară pentru $\rho_{ex} = \frac{W(\mu \to e + \gamma)}{W(\mu \to e + \nu + \tilde{\nu})}$
Krestnikov et al.	1958	Cameră cu bule cu freon	$\leqslant 4.10^{-5}$
Crittenden et al.	1961	,,	$\leqslant 2{,}5.10^{-5}$
I. Steinberger et al.	1955	Contoare cu scintilație	$\leqslant 2.10^{-5}$
Davis et al.	1959	Contoare Cerenkov cu apă	$\leqslant 10^{-5}$
Frankel et al.	1960	Cristale de NaJ (Tl)	$< 1{,}2.10^{-6}$
Ashkin et al. (CERN)	1959	Contoare cu scintilație	10^{-6}
Alihanov et al. (ITEF)	1961	Cameră cu scînteie și contoare cu scintilație	5.10^{-7}
Frankel et al. (Berkeley)	1961	,,	$1{,}9.10^{-7}$
Bartlett (Univ. Columbia)	1962	,,	6.10^{-8}

Din acest tabel se vede că probabilitatea de producere a dezintegrării anomale (3) este foarte mică, reprezentînd numai 10^{-8}-a parte din probabilitatea normală a miuonului.

B. Dezintegrărea $\mu \to 3e$

La dezintegrarea anomală a mezonului μ în trei electroni

$$\mu^{\pm} \longrightarrow e^{\pm} + e^{-} + e^{+}, \qquad (4)$$

dacă ea există, trebuie să se observe experimental urmele coplanare ale celor trei electroni relativiști. Acest lucru se poate face în mai multe feluri, folosind de fiecare dată aparatura corespunzătoare. Existența dezintegrării anomale (4) a fost cercetată prin trei metode (vezi tabelul pag. 144) : 1. cu ajutorul camerei cu bule 2. cu emulsii nucleare și 3. folosind diferite contoare de electroni.

Utilizînd primele două, în care s-au cercetat un număr de aproximativ un milion de dezintegrări, pentru probabilitatea relativă a procesului (4)

$$\rho_{ex}(\mu \longrightarrow 3e) = \frac{W(\mu \to 3e)}{W(\mu \to e + \nu + \tilde{\nu})}$$

s-a obținut următoarea limită superioară : $\rho_{ex} \leqslant 10^{-6}$.

Pentru cercetarea procesului (4) în 1962, S. Parker și S. Penman [15] au utilizat contoare de electroni (pozitroni). Schema acestei experiențe

Autor	Anul	Metoda folbsită	Numărul de dezintegrari $\pi-\mu-e$	Limita superioară $\rho_{ex} = \frac{W(\mu \to 3e)}{W(\mu \to e + \nu + \tilde{\nu})}$
J. Lee, N. P. Samios	1959	Camera cu bule cu hidrogen	$2{,}2.10^5$	$<10^{-5}$
Crittenden et al.	1961	Cameră cu bule cu freon	$3{,}3.10^5$	$<9.10^{-6}$
Veisenberg	1961	Emulsii nucleare	$4{,}0.10^5$	$<6.10^{-6}$
Parker, Penman	1962	Contoare cu scintilaţie	10^9	$<5.10^{-7}$
Babaev et al.	1962	Cameră cu scîntei şi contoare cu scintilaţie		$<2{,}6.10^{-7}$

este reprezentată în figura 2, în care ţinta cilindrică M, asupra căreia este dirijat fascicolul de mezoni π, dintr-o direcţie perpendiculară pe planul figurii, este folosită în acelaşi timp şi ca scintilator. Ea este înconjurată cu trei telescoape electronice identice (A_1, A_2, A_3), (B_1, B_2, B_3) şi (C_1, C_2, C_3) pentru înregistrarea dezintegrării $\mu \to 3e$. Fiecare telescop este compus din două contoare cu scintilaţie avînd între ele absorbanţi de grafit şi un mare contor de anticoincidenţă. În această experienţă ţinta-contor a înregistrat un număr de 10^9 mezoni, obţinîndu-se pentru ρ_{ex} valoarea $\rho_{ex} \leqslant 5.10^{-7}$.

În lucrarea grupului lui Babaev [16], folosind cameră cu scînteie combinată cu contoare cu scintilaţie, s-a găsit pentru limita superioară a probabilităţii relative $\rho_{ex} \leqslant 2{,}6.10^{-7}$.

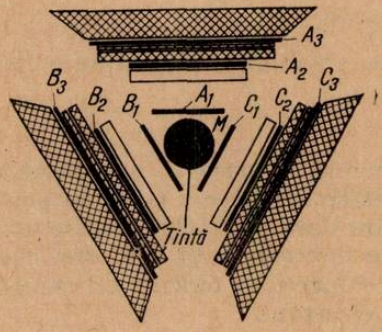


Fig. 2

C. Conversiunea $\mu \to e$ *fără neutrino.*

Să studiem acum al treilea proces anomal cu participarea miuonului

$$\mu^- + Z \longrightarrow Z^* + e^- \qquad (5)$$

care a primit denumirea de *conversiunea fără neutrino a mezonului* μ *în electron* în cîmpul coulombian al nucleului Z. Toate experienţele consacrate cercetării acestei reacţii au fost efectuate pe nuclee de cupru, de-

oarece calculele arată că pentru acest nucleu ne putem aștepta la o probabilitate maximă a conversiunii μ — e, fără neutrin. În acest proces, dacă el există, energia electronului trebuie să fie aproape egală cu energia de repaos corespunzătoare masei miuonului, $m_\mu c^2 = 100$ MeV.

În consecință, sarcina experiențelor de studiere a reacției (5) constă în căutarea și înregistrarea electronilor cu energie în jur de 100 MeV. Pentru măsurarea energiei electronilor cu scopul de a pune în evidență conversiunea μ — e fără neutrino, Sard, Crowe și Kruger [17] au folosit un scintilator mare din masă plastică. Între ținta de Cu și scintilator era așe-

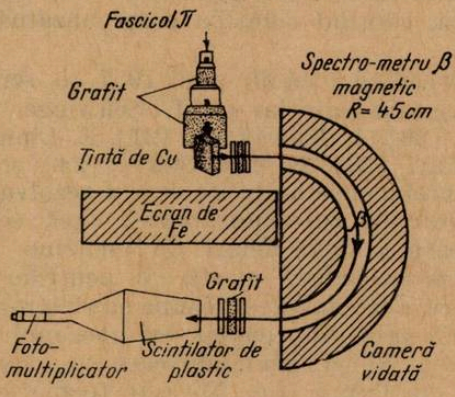


Fig. 3

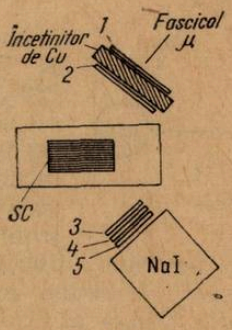


Fig. 4

zat un sepectrometru β magnetic pentru selectarea electronilor avînd energie aproape de 100 MeV (vezi fig. 3).

Pentru limita superioară a probabilității relative la conversiunea μ — e fără neutrino

$$\rho_{ex}(\mu^- + Z \longrightarrow e^- + Z^*) = \frac{W(\mu^- + Cu \rightarrow e^- + Cu)}{W(\mu^- + Cu \rightarrow \nu + Fe)} \qquad (6)$$

a fost obținută valoarea $\rho_{ex} = 4.10^{-6}$.

Grupul lui Conversi [18], în ultimii ani, a întreprins o serie de încercări de a determina limita superioară a probabilității relative (6). În ultimele sale experiențe a folosit o cameră cu scînteie cu plăci de Cu, care permite observarea traiectoriei electronului și în același timp joacă rolul de opritor al mezonilor μ^- (fig. 4). Energia electronilor se măsoară cu ajutorul unui mare scintilator de NaJ. 1 și 2 sînt niște contoare cu scintilație pentru înregistrarea fascicolului μ-mezonic, iar contoarele 3, 4 și 5 alcătuiesc un telescop pentru înregistrarea electronilor.

Efectuînd măsurătorile corespunzătoare, pentru ρ_{ex} s-a obținut valoarea $\rho_{ex} \leqslant 2.10^{-7}$.

Analizînd valorile pentru limita superioară a probabilităților relative, furnizate de experiențele efectuate referitoare la dezintegrările anomale, se observă că aceste procese, dacă există, se întîlnesc foarte rar în natură. În mod practic chiar putem considera că ele nu au loc.

§ 3 Ipoteza neutrinului miuonic

Dezintegrările anomale ale mezonului μ sînt permise de legea de conservare a sarcinii leptonice. Ele nu sînt interzise de nici-o altă lege de conservare cunoscută în fizica particulelor elementare. Am văzut mai

înainte că, în urma studiului experimental al dezintegrărilor anomale, s-a ajuns la concluzia că, totuși, existența lor nu se observă în natură.

Această contradicție punea fizicienilor probleme dificile ale căror soluții nu se întrezăreau imediat. În primul rînd, cum se explică inexistența dezintegrărilor anomale ale mezonilor μ? Ce fenomen fizic, ce mărime fizică (necunoscută deocamdată) interzice producerea acestor dezintegrări? Poate, există în fizica particulelor elementare legi noi de conservare pe care nu le cunoaștem și care ar putea interzice apariția proceselor anomale?

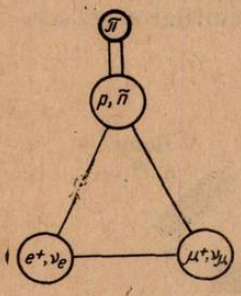


Fig. 5

Aceste probleme au fost atacate de mai mulți fizicieni deodată, căutînd soluțiile corespunzătoare pe căi diferite.

Astfel, începînd încă din anul 1957, o serie de fizicieni, dintre care amintim pe J. Schwinger [19], K. Nishijima [20], I. Kawakami [21], E. Lipmanov [22], Oneda-Pati [23], B. Pontecorvo [24], și alții, au arătat că problemele amintite se pot rezolva înlăturind contradicțiile corespunzătoare, dacă se presupune existența a două feluri de neutrino. După această ipoteză în natură există un neutrino electronic (ν_e), care este cuplat totdeauna cu electroni ($e^\pm$) și un alt neutrino, diferit de primul, care este cuplat cu mezonul $\mu^\pm$ și se numește neutrino miuonic (ν_μ). Adică, neutrinul care se găsește în vîrful din stînga al triunghiului lui Puppi (fig. 5), este tocmai ν_e, iar cel din vîrful din dreapta este neutrino miuonic (ν_μ). Cele două feluri de neutrini sînt particule diferite din punct de vedere fizic $\nu_e \neq \nu_\mu$. (De fapt, ipoteza neutrinului miuonic, ν_μ, a fost făcută pentru prima oară de fizicianul japonez S. Sakata [25], încă în 1942—43. De aceea, după observarea experimentală a ν_μ s-a propus [26] ca neutrinul miuonic să se numească „sakatrino"*), iar neutrinul electronic, ν_e, să fie denumit „paulino". Această propunere însă, fiind relativ nouă (1965), nu este deocamdată răspîndită în rîndul fizicienilor).

În ipoteza existenței celor două feluri de neutrino, toate procesele de interacțiuni slabe, la care participă neutrinul, trebuie transcrise în mod corespunzător. De exemplu, așa cum se vede din triunghiul lui Puppi, în dezintegrarea $\beta^\pm$ apare în mod obligatoriu ν_e și $\tilde{\nu}_e$, astfel

$$p \rightarrow n + e^+ + \nu_e$$

și

$$n \rightarrow p + e^- + \tilde{\nu}_e$$

În dezintegrarea mezonului π, însă, neapărat va apărea neutrinul miuonic ν_μ

$$\pi^\pm \rightarrow \mu^\pm + \nu_\mu\ (\tilde{\nu}_\mu)$$

Mergînd pe latura de jos a triunghiului Puppi, se vede că, în ipoteza celor două feluri de neutrino, dezintegrarea miuonului negativ va avea loc după schema

$$\mu^- \rightarrow e^- + \tilde{\nu}_e + \nu_\mu$$

* În ultimul timp (1966) pentru ν_μ începe să fie folosită denumirea de „neutretto" [27].

în care, electronul este cuplat, în mod obligatoriu, cu perechea de antineutrino electronic ($\tilde{\nu}_e$) și neutrino miuonic (ν_μ). Este evident că dezintegrarea miuonului pozitiv se scrie atunci

$$\mu^+ \to e^+ + \nu_e + \tilde{\nu}_\mu.$$

Reacțiile de captură K ale electronului și miuonului se vor scrie respectiv astfel

$$e^- + p \to n + \nu_e$$

$$n^- + p \to n + \nu_\mu$$

Din cele spuse rezultă că dezintegrarea β cu participarea neutrinului miuonic (ν_μ) nu poate să aibă loc, adică, reacțiile :

$$p \nrightarrow n + e^+ + \nu_\mu$$

$$n \nrightarrow p + e^- + \tilde{\nu}_\mu$$

sînt interzise. De asemenea, este interzisă și reacția de captură K a electronului cu emisie de neutrino miuonic :

$$e^- + p \nrightarrow n + \nu_\mu$$

Să analizăm acum problema inexistenței dezintegrărilor anomale ale mezonului μ în lumina ipotezei despre cele două feluri de neutrino și modul cum se poate rezolva această problemă admițînd neidentitatea între ν_e și ν_μ, adică, presupunînd că $\nu_e \not\equiv \nu_\mu$ (respectiv $\tilde{\nu}_e \not\equiv \tilde{\nu}_e$).

Dar, este cazul să observăm aici că, la dezintegrările anomale ale mezonului μ, după cum am văzut, nici nu apare neutrinul. Cum este posibil, atunci ca o problemă care (cel puțin aparent) nu are nici o legătură cu particula neutrino, să fie soluționată de ipoteza celor două feluri de neutrino ?

Am spus „cel puțin aparent" deoarece dezintegrările anomale se pot considera și ca procese avînd loc în două trepte cu ajutorul unei stări virtuale de neutrino și antineutrino. De exemplu, în figura 6 este redată diagrama Feynman, corespunzătoare dezintegrării anomale $\mu \to e + \gamma$ cu participarea unei stări intermediare de ν și $\tilde{\nu}$.

Dacă există două feluri de neutrino, atunci, conform celor spuse mai înainte, la dezintegrarea miuonului negativ starea intermediară va fi formată dintr-un antineutrino electronic ($\tilde{\nu}_e$) și un neutrino miuonic (ν_μ)

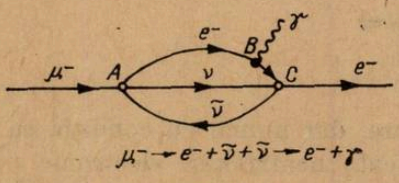


Fig. 6

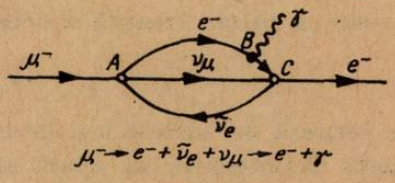


Fig. 7

deci, diagrama Feynman, în acest caz, va fi reprezentată pe figura 7.

Avînd în vedere că $\nu_e \not\equiv \nu_\mu$, neutrinul miuonic nu poate fi captat de electron în punctul C, iar nici $\tilde{\nu}_e$ nu poate să se asocieze cu mezonul μ^- în punctul A. Astfel procesul nu poate avea loc. Deci, prin ipoteza exis-

tenței celor două feluri de neutrino se poate explica destul de simplu, de ce este interzisă dezintegrarea anomală $\mu \to e + \gamma$.

Prin considerații analoage se găsește același rezultat și pentru celelalte două procese anomale. În acest mod, prin ipoteza existenței neutrinului miuonic, lucrurile se clarifică și contradicția amintită mai sus se înlătură. Dar, noua particulă: neutrinul miuonic rămîne și pe mai departe o ipoteză pînă cînd nu se găsește o metodă experimentală prin care se poate stabili cu certitudine existența lui.

Înainte de a trece la descrierea experienței de punere în evidență a neutrinului miuonic, vom observa că în legătură cu cele două feluri de neutrino este posibilă introducerea a două sarcini leptonice diferite și corespunzător cu aceasta, formularea a două legi de conservare [28]. Într-adevăr, pentru electroni (e^-) și neutrino electronic (ν_e) vom introduce o *sarcină leptonică electronică* (l_e) care va avea valoarea $l_e = +1$ pentru e^- și ν_e, $l_e = -1$ pentru e^+ și $\tilde{\nu}_e$, iar pentru toate celelalte particule $l_e = 0$. Asemănător cu aceasta, pentru perechea μ^-, ν_μ vom defini o *sarcină leptonică miuonică* (l_μ) care va fi egală cu $+1$ ($l_\mu = +1$) pentru μ^- și ν_μ, $l_\mu = -1$ pentru μ^+ și $\tilde{\nu}_\mu$, iar pentru toate celelalte particule l_μ va avea valoarea zero. Atît pentru sarcina leptonică electronică (l_e) cît și pentru sarcina leptonică miuonică (l_μ) se formulează legea conservării sarcinii leptonice respective, conform căreia, în decursul proceselor de dezintegrare, sarcinile leptonice electronice, respectiv cele miuonice ale particulelor, înainte și după dezintegrare, rămîn aceleași.

Folosind ipoteza celor două sarcini leptonice și legile de conservare corespunzătoare, se poate arăta că dezintegrările anomale ale mezonului μ pot fi interzise. Într-adevăr, dacă aplicăm legea conservării sarcinii leptonice electronice la dezintegrare anomală $\mu \to e + \gamma$, vom avea

$$\mu^- \nrightarrow e^- + \gamma \qquad 0 \nrightarrow +1 + 0, \qquad \Delta l_e \neq 0$$

deci această dezintegrarea nu poate avea loc, ea fiind interzisă de neconservarea lui l_e. Această dezintegrare este interzsă și de legea conservării sarcinii leptonice miuonice, astfel

$$\mu^- \to e^- + \gamma + 1 \to 0 + 0 \; \Delta l_\mu = 0$$

Dacă scriem această dezintegrare ca un proces în două etape, atunci vom avea

$$\mu^- \to e^- + \tilde{\nu}_e + \nu_\mu \; e + \gamma; \quad +1 \to 0 + 0 + 1 \to 0 + 0 \; \Delta l_\mu \neq 0$$

Se vede că prima treaptă a acestui proces

$$\mu^- \to e^- + \tilde{\nu}_e + \nu_\mu$$

este permisă de ambele legi de conservare, dar numai cu condiția ca în această dezintegrare să apară antiparticula neutrinului electronic ($\tilde{\nu}_e$). (Se observă că, dacă scriem reacția sub forma: $\mu^- \; e + \nu \to + \nu_\mu$, ea va fi interzisă)

La fel se pot analiza și celelalte procese de dezintegrări anomale și se arată că aplicînd legile de conservare ale sarcinilor leptonice (electronice și miuonice) se stabilește o concordanță deplină între teorie și datele experimentale.

§ 4 Observarea neutrinului miuonic (ν_μ) prin experiență directă

Experiențele prin care s-a pus în evidență neutrinul miuonic, fac parte din noul domeniu al fizicii particulelor elementare, numit *fizica neutrinilor de energii înalte* [6]. În acest domeniu se includ, de obicei, interacțiunile neutrinilor avînd energie mai mare ca 1 GeV, cu alte particule.

Ideea experienței de observare a neutrinului miuonic și a clarificării problemei neidentității celor două feluri de neutrino, este asemănătoare cu ideea experiențelor lui Reines și Cowan [29] și a lui Davis-Pontecorvo [30], [5], în legătură cu problema identității sau neindentității neutrinului și antineutrinului.

Să considerăm următoarele procese de dezintegrare $\beta^\pm$ induse

$$\begin{aligned} \nu_\mu + n &\to p + e^- \\ \tilde{\nu}_\mu + p &\to n + e^+ \end{aligned} \tag{7}$$

cît și procesele inverse ale capturii miuonului $\mu^\pm$

$$\begin{aligned} \nu_\mu + n &\to p + \mu^- \\ \tilde{\nu}_\mu + p &\to n + \mu^+ \end{aligned} \tag{8}$$

În ipoteza existenței neutrinului miuonic, reacțiile (7) sînt interzise, deci, secțiunea eficace a lor este egală cu zero. Dacă $\nu_e \equiv \nu_\mu$, secțiunea eficace a lor se poate calcula. În acest caz, interacțiunile neutrinilor de mare energie cu alte particule au fost studiate teoretic de Lee — Yang [31], Cabibbo — Gatto [32], Yamaguchi [33] și alții, începînd cu anul 1960. Ei au calculat secțiunea eficace totală a proceselor (7) și au găsit că, pentru neutrini cu energie mai mare decît 1 GeV, secțiunea eficace tinde spre o valoare constantă de $\sigma \cong 0{,}7 \cdot 10^{-38}$ cm^2, adică, aproximativ este cu 5 ordine de mărime mai mare decît secțiunea eficace corespunzătoare în cazul dezintegrării $\beta^\pm$ cu energii mici și mijlocii. Se poate arăta că în cazul cînd $\nu_e \equiv \nu_\mu$ secțiunea eficace al reacțiilor (8) este aproape aceeași ca și valoarea de mai sus.

Pentru realizarea experimentală a proceselor (7) și (8) Bruno Pontecorvo (1959) 34 și Martin Schwartz (1960) [35], au propus ca sursă posibilă de neutrino miuonic, dezintegrarea pionului de mare energie. Ei au arătat că fascicolul de neutrino miuonic care ia naștere în procesul de dezintegrare al mezonului $\pi^\pm$ obținut în acceleratoarele de mare energie existente (Brookhaven, CERN, Dubna) va a vea energie suficientă pentru producerea reacțiilor (7) și (8).

Dacă $\nu_e \equiv \nu_\mu$ (adică există numai un singur fel de neutrino) atunci atît reacțiile (7) cît și (8) sînt permise și final vor apărea cu aceeași probabilitate electroni (pozitroni) și miuoni. Cu alte cuvinte, în acest caz numărul de $e^\pm(N_e^\pm)$ va fi aproximativ egal cu numărul de $\mu^\pm(N_\mu^\pm)$ deci $N_e \approx N_\mu$.

În cazul cînd $\nu_e \not\equiv \nu_\mu$ (Adică există două feluri de neutrino) avînd în vedere că neutrinii sînt obținuți din reacția $\pi^\pm \to \mu^\pm + \nu_\mu$, procesele (7) sînt interzise, pot avea loc numai procesele (8) deci, final, vor apărea numai mezonii $\mu^\pm$. Așa dar, experiența de observare a neutrinului miuonic, și în același timp, confirmarea ipotezei existenței celor două feluri de neutrino, constă în esență în înregistrarea și identificarea particulelor finale care apar în reacțiile (7) și (8). Dacă aceste particule sînt miuoni, ipoteza existenței celor două feluri de neutrino, este confirmată experimental.

După propunerile lui B. Pontecorvo și M. Schwartz, experimentatorii s-au apucat de lucru. Pregătirea experiențelor cu neutrino de mare energie s-a început în anul 1961, în două laboratoare mari, în SUA, la Laboratorul Național din Brookhaven și în Europa la CERN. Primele rezultate au fost obținute de grupul de la Brookhaven, sub conducerea lui Lederman, M. Schwartz și J. Steinberger, în iulie 1962 [36], [37]. Experiențele fizicienilor de la CERN au fost terminate cu succes abia în 1963 [38], [39]. În ambele experiențe se arată într-un mod clar că neutrinul electronic (ν_e) și neutrinul miuonic (ν_μ) sînt particule distincte, $\nu_e \not\equiv \nu_\mu$. Datorită rezultatului remarcabil obținut de cele două experiențe în anul 1963, au fost proiectate și altele noi atît la CERN [40], [6], cît și la Dubna și la Aergonne-Chicago [41]. Această creștere bruscă a interesului fizicienilor din cele mai mari laboratoare din lume, față de problemele neutrinului de mare energie, în perioada 1963—1965, a fost denumită de Jack Steinberger [37], în mod foarte semnificativ „isterie neutrinică". Această isterie, adevărat, într-o stare mai puțin febrilă, există și astăzi, ea fiind însă oarecum „ecranată" de problemele actualmente încă nerezolvate ale neconservării parității combinate la interacțiunile slabe și ale conservării simetriei de sarcină la interacțiuni electromagnetice și intermediare [42]. Experiențele cu neutrino de energii înalte, actualmente sînt orientate în special către o altă problemă controversată a teoriei interacțiunii slabe și anume, căutarea bozonului intermediar vectorial care ar mijloci interacțiunile slabe [55—59].

Revenind la problemele neutrinului de mare energie, să descriem pe scurt experiențele efectuate la Brookhaven și CERN, în vederea punerii în evidență a neidentității neutrinilor ν_e și ν_μ.

La Brookhaven [36], [37], [43] s-a folosit marele accelerator cu focalizare puternică, numit sincrotron de proton cu gradient alternativ, AGS (Alternating Gradient Synchrotron) de 33 GeV. În figura 8 se vede o parte din inelul acestui sincrotron și schema amplasrii experienței.

Neutrinii au fost obținuți din dezintegrarea pionilor de mare energie

$$\pi^- \to \mu^- + \nu_\mu$$

$$\pi^+ \to \mu^+ + \tilde{\nu}_\mu$$

care la rîndul lor au fost produși prin ciocnirea cu o țintă de beriliu, a unui fascicol de protoni accelerat la sincrotronul AGS pînă la o energie

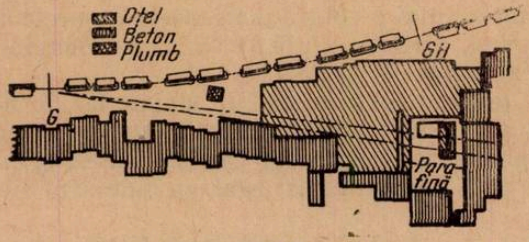


Fig. 8

de $E = 15$ GeV. În calea fascicolului de particule (mezonii π și miuonii) a fost așezat un bloc de protecție din fier cu o grosime de 13,5 m (fig. 8) care a absorbit atît mezonii cît și miuonii, lăsînd să treacă numai fasciculul de neutrino. Interacțiunea dintre neutrino de mare energie și sub-

stanță a avut loc conform reacției (8) în detectorul așezat după protecția de Fe (fig. 8), la o distanță de 34 m de la ținta de beriliu.

Ca detector de neutrino, la experiențele din Brookhaven, a fost utilizat un sistem de zece camere cu scînteie a cărui schemă este redată în figura 9. Fiecare cameră cu scînteie în parte, este compusă din nouă plăci de aluminiu (vezi și fig. 10) avînd fiecare suprafața de $1{,}1 \times 1{,}1$ m^2 și grosimea de 2,5 cm.

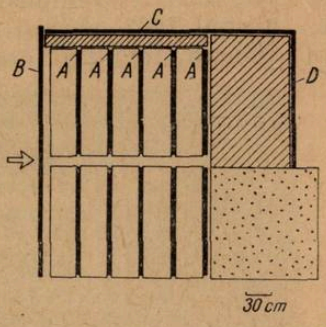
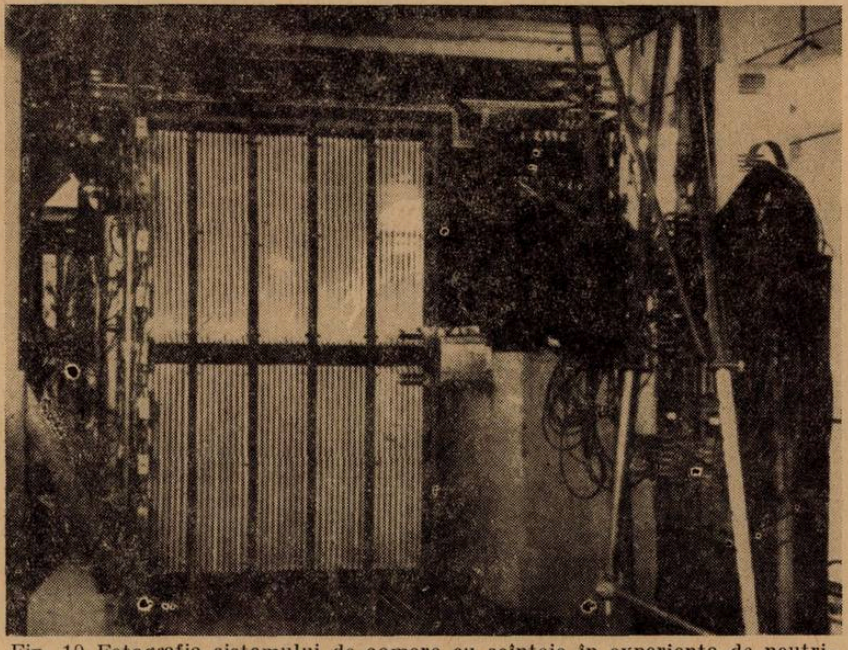


Fig. 9

Pentru eliminarea fondului de radiații cosmice, cît și a particulelor întîmplătoare, care ar fi putut trece prin blocul de protecție, au fost folosite scintilatoare B, C, D (fig. 9) montate în anticoincidență. Scintilatoarele A, așezate între camere, au avut rolul de reglare a alimentării camerelor cu tensiune înaltă. Ca urmare a interacțiunii neutrinului cu substanța, final au luat naștere mezonii $\mu^{\pm}$ de mare enrgie ale căror urme au fost înregistrate în camerele cu scînteie și fotografiate cu ajutorul unui sistem de stereo-fotografiere. În figura 11 este redată fotografia unui asemenea eveniment, produs de neutrino în experiența de la Brookhaven.


Fip. 10 Fotografia sistemului de camere cu scînteie în experiența de neutrino de la Brookhaven.

Menționăm că electronii de mare energie nu au fost observați. Avînd în vedere că particulele înregistrate final în detectorul de neutrino au fost mezonii μ, pe baza celor spuse nai înainte, rezultă că fascicolul de neutrino de energie înaltă a fost format din neutrini miuonici ν_{μ}. Astfel, existența celor două feluri de neutrino poate fi considerată ca și demonstrată.

În primele experienţe cu neutrino de la Brookhaven, în 1962, au fost observate 34 evenimente produse de neutrini miuonici de mare energie. În anul 1963, acelaşi grup a refăcut experienţele cu aparatură mai perfecţionată, folosind o cameră cu scînteie de 50 tone. Cu ajutorul acestui

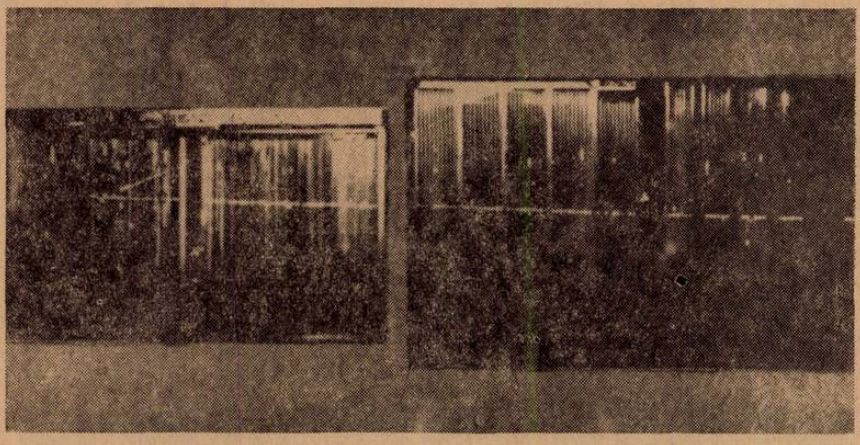


Fig. 11 Fotografia urmei μ mezonului în camerele cu scînteie la experienţa de neutrino de la Brookhaven.

detector au fost înregistrate şi fotografiate peste 2000 de evenimente cu neutrino.

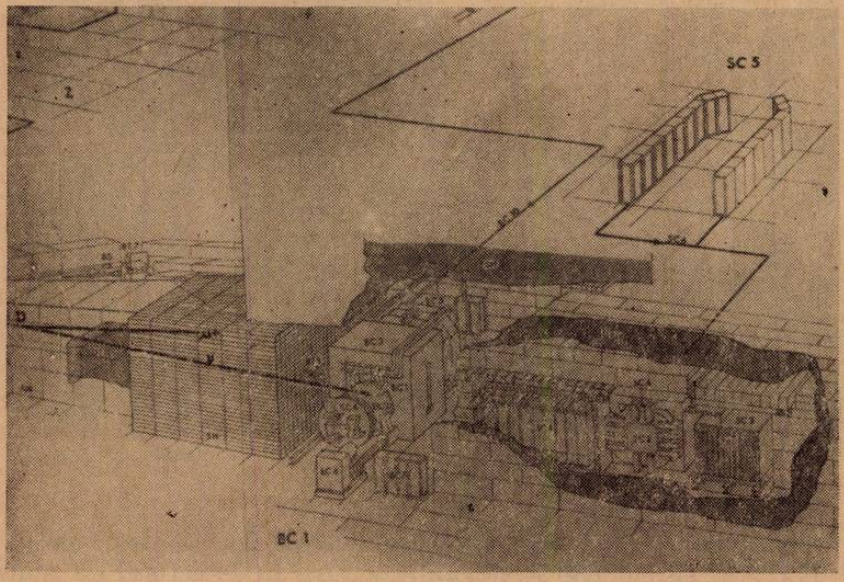


Fig. 12 Schema amplasării celor două detectoare de neutrino la experienţa de la CERN. (BC1 — cameră cu bule; SC1 — cameră cu scînteie).

La *Centrul European de Cercetări Nucleare (CERN) de la Geneva* [38], [40], [6], experienţele cu neutrino au fost efectuate în decursul anilor 1963—1964, utilizînd marele sincrotron cu care se pot accelera protoni pînă la o energie de 28 GeV. Aici au fost folosite în mod simultan şi

independent două detectoare de neutrino (vezi fig. 12) : 1. o cameră cu bule cu lichid de freon, avînd diametrul de 1 m, și greutatea de 500 kg. Cîmpul magnetic al camerei era de 27.000 gauss ; 2. o cameră cu scînteie de 20 tone cu electrozi din plăci de aluminiu și alamă. În decursul anilor

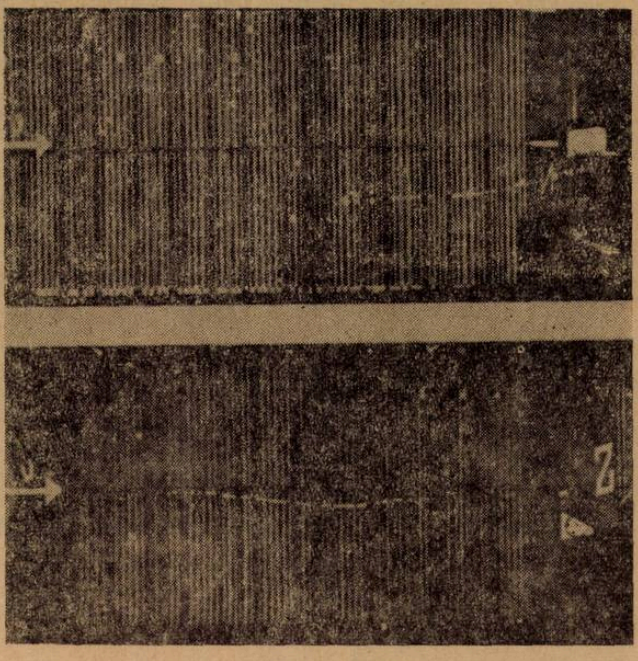


Fig. 13 Evenimete de neutrino înregistrate la CERN.

1963—1964, la CERN, la camera cu scînteie au fost efectuate mai multe de 25.000 fotografii din care peste 15.000 se pot interpreta ca evenimente de neutrino (vezi fig. 13).

La camera cu bule cu freon, de asemenea s-au făcut multe fotografii, putîndu-se înregistra un număr de peste 600 evenimente cu neutrino. Un asemenea eveniment este reprezentat pe figura 14.

În ultimul timp au mai fost proiectate, sau construite și alte instalații pentru înregistrarea neutrinului de mare energie. De asemenea, sînt o serie de proiecte care vor fi realizate numai în anii ce urmează [6], [43].

În SUA, la *Laboratorul Național din Argonne* [41] (Argonne National Laboratory) de exemplu, s-a construit un detector de neutrino, care folosește un sistem de camere cu scînteie de 33 tone cu electrozi de aluminiu. Un element al camerei de scînteie utilizat în experiența de neutrino de la Argonne, este redat în figura 15. Detectorul de neutrino în această experiență folosește sincrotronul cu gradient zero ZGS (Zero Gradient Synchrotron) de la Argonne, care poate accelera protoni pînă la o energie de 12,5 GeV.

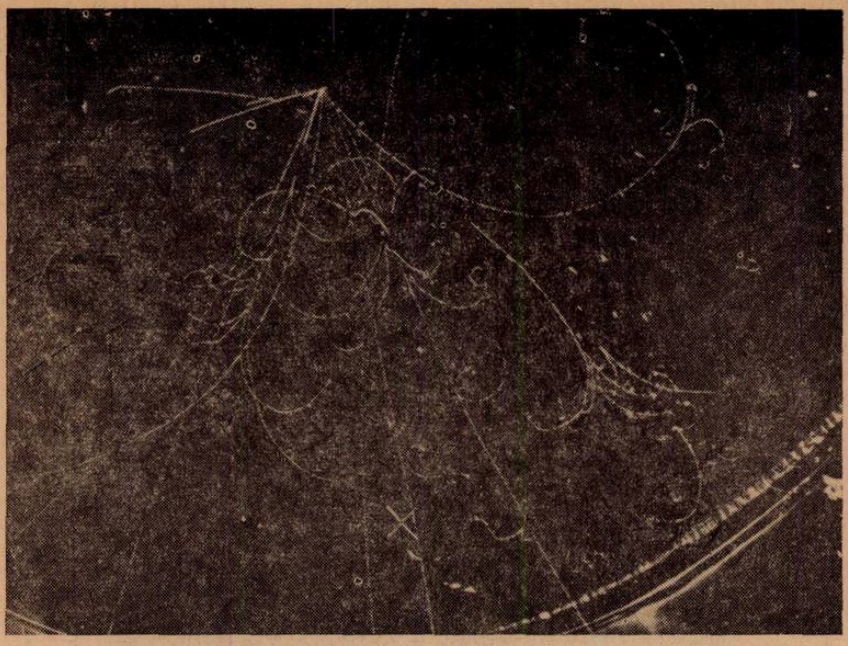


Fig. 14 Eveniment de neutrino înregistrat cu camera de bule de la CERN.

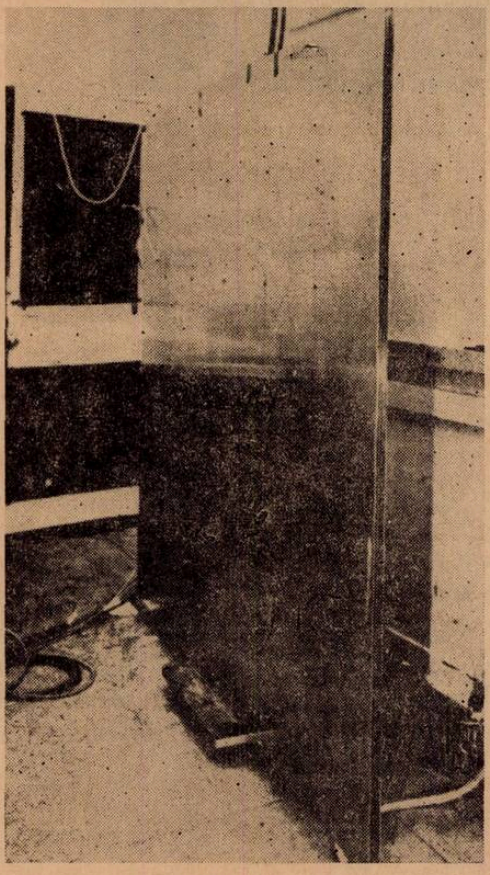


Fig. 15 Fotografia unui element al camerei cu scînteie utilizat în experienţa de neutrino de la Argonnee (SUU).

§ 5 Detectarea neutrinului miuonic cosmic

În afară de marile acceleratoare de particule care au fost folosite în experiențele descrise mai înainte, există o sursă naturală care produce neutrino miuonic de mare energie și anume, radiația cosmică. Pentru detectarea neutrinilor miuonici originari din razele cosmice poate servi o instalație complicată cu contori de scintilație, plasată la mare adîncime și care înregistrează miuonii ce iau naștere în procesul de ciocnire al neutrinilor (ν_μ) cu nucleele (N) a atomilor substanței stîncoase din apropierea instalației de detectare, conform reacției

$$\nu_\mu + N \rightarrow \mu^- + N' \qquad (9)$$

Posibilitatea efectuării experiențelor privind observarea neutrinilor din razele cosmice, a fost indicată pentru prima oară, încă în 1960, de fizicianul M. A. Markov, renumit specialist în domeniul fizicii neutrinului. După Markov [44], o instalație subterană ar putea înregistra miuonii veniți din emisfera de jos a Pămîntului, deoarece drumul liber mijlociu al neutrinilor (λ_ν) este mult mai mare decît diametrul Pămîntului. În acest fel s-ar putea elimina complet fondul miuonic cosmic sau atmosferic de natură neneutrinică, deoarece particulele încărcate nu pot trece prin Pămînt. Așa cum arată I. M. Jeleznîh și M. A. Markov [45], sub pămînt, la o adîncime echivalentă cu un strat de 10 km apă (după notația folosită în literatură : 10.000 m.w.e., unde m.w.e este prescurtarea de la „meter of water equivalent") în afară de neutrino, toate radiațiile sînt absorbite. Deci, orice eveniment detectat (de exemplu, apariția unui miuon conform (9)) la această adîncime (aproximativ 3700 m) trebuie interpretat ca un proces produs de neutrino.

Se pot înregistra mai întîi neutrinii miuonici de mare energie care rezultă din dezintegrarea pionilor formați în urma interacțiunii componentei protonice a razelor cosmice primare cu nucleele atomice ale atmosferei terestre, conform reacțiilor următoare :

$$\begin{aligned} p + N &\rightarrow \pi^+ + \pi^- + N' \\ \pi^\pm &\rightarrow \mu^\pm + \nu_\mu\,(\tilde{\nu}_\mu) \\ \mu^\pm &\rightarrow \nu_\mu\,(\tilde{\nu}_\mu) + \tilde{\nu}_e\,(\nu_e) + e^\pm \end{aligned} \qquad (10)$$

Mecanismul de formare a neutrinilor (ν_μ și $\tilde{\nu}_\mu$) în atmosferă terestră pe baza acestor reacții, este redat în figura 16. Se poate observa aici că există posibilitatea de a deosebi miuonul produs de ν_μ conform reacției (9) și miuonul așa numit „atmosferic", de origine neneutrinică, chiar și în cazul cînd acest ultim miuon nu a fost absorbit de stratul de pămînt ce se găsește deasupra laboratorului subteran. Într-adevăr, miuonul atmosferic vine de obicei din direcția verticalei locului sub care este așezat detectorul de neutrino și astfel trece numai printr-unul din cele două sisteme de contoare. Spre deosebire de aceasta miuonul care a luat naștere în urma interacțiunii neutrinului ν_μ cu nucleele grele din substanța pămîntului, va traversa ambele sisteme de contoare așezate paralel.

Rezultatul grupului „Case-Wits"

Experiențe de observare a neutrinilor miuonici, originari din razele cosmice, prin mecanismul descris mai înainte, s-au efectuat și sînt în curs de efectuare în mai multe laboratoare din lume. Una dintre primele serii

de experiențe de acest gen a fost realizată cu succes de grupul fizicienilor de la Case Institut of Technology din Cleveland și de la University of Withwatersrand din Johannesburg (numit pe scurt grupul „Case-Wits")

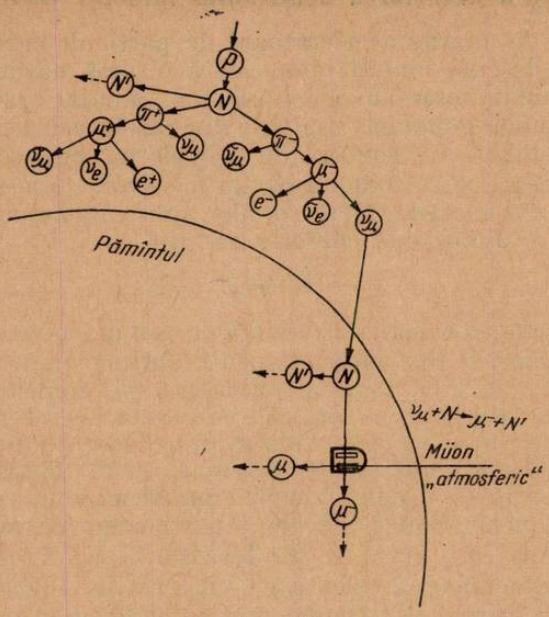


Fig. 16

Fig. 17 Fotografia tunelului orizontal dintr-o mină de aur în apropieret orașului Johannesburg, folosit ca laborator subteran în experiența „Case-Wits".

sub conducerea lui Frederick Reines [46], începînd cu anul 1965. Drept laborator subteran a fost folosit un tunel orizontal dintr-o mină de aur, în apropierea de orașul Johannesburg, la o adîncime de aproximativ

3 200 m (8 800 m.w.e) (fig. 17). Pentru detectarea miuonilor produși de neutrini (ν_μ) pe baza reacției (9) s-au folosit 36 contoare cu scintilator

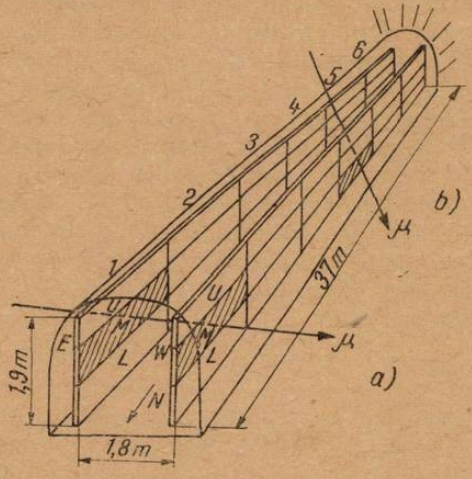


Fig. 18

lichid, care au fost aranjate lîngă cei doi pereți ai tunelului orizontal, lung de 37 m, în felul arătat pe figura 18. Fiecare element de detector este format dintr-o cutie cu pereți de lucită conținînd 380 litri de ulei mineral cu procentaj necesar de substanță scintilatoare. Scintilațiile produse de trecerea miuonului prin elementul de detector sînt înregistrate de cei doi fotomultiplicatori montați în interiorul fiecărui element. Fotografia unui element de detector, împreună cu capetele celor doi fotomultiplicatori, este redată în figura 19. Cu instalația descrisă mai sus,

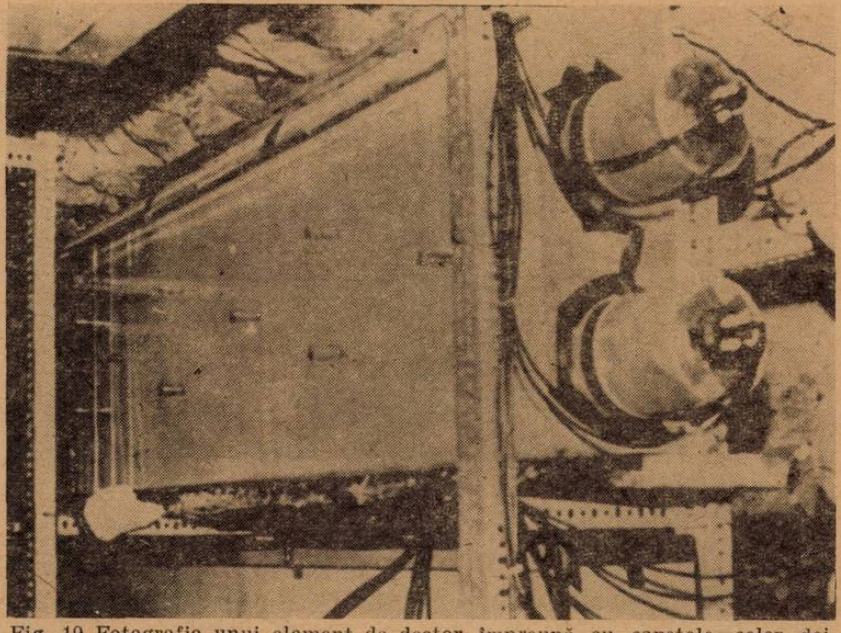


Fig. 19 Fotografia unui element de dector împreună cu capetele celor doi fotomultiplicatori, în experiența „Case-Wits".

grupul Case-Wits a trecut la efectuarea experienţelor cu neutrino cosmic. După multe încercări, în ziua de 23 februarie 1966, a fost observat primul neutrino miuonic natural de mare energie, prin înregistrarea unui eveniment de tip (a) (fig. 18). După o comunicare recentă a lui F. Reines [47], pînă în februarie 1966, cu instalaţia de mai sus, au fost observate 10 evenimente de tip (a) şi 80 evenimente de tip (b). Aceste valori se pot considera ca primele evaluări experimentale ale probabilităţii de interacţiune a neutronilor cosmici de mare energie. Pentru obţinerea unui număr mai mare de evimente de tip (a) şi pentru a mări sensibilitatea şi din punct de vedere al direcţionalităţii, s-a prevăzut perfecţionarea întregii instalaţii de mai sus. În acest sens s-a început amenajarea unui nou laborator, situat puţin mai adînc, unde în locul detectoarelor cu scintilaţii se vor folosi camere cu scînteie care astfel vor mări sensibilitatea întregii instalaţii aproximativ de patru ori.

Experienţa „KGF"

Relativ la observarea neutrinului miuonic, rezultate similare au fost obţinute şi de grupul de fizicieni din trei centre de cercetări. Este vorba de experienţele cu neutrino de la Kolar Gold Field din India de Sud [49], (prescurtat : experienţa K.G.F.) realizate în colaborare de fizicieni de la Tata Institute of Fundamental Research din Bombay, Osaka City University din Japonia şi cei de la University of Durham din Anglia. Acest grup indiano-japonezo- englez a început experienţele de detectare a neutrinilor miuonici de mare energie în luna martie 1965, folosind două „telescoape neutrinice" de construcţie specială, plasate într-o mină de aur de la Kolar Gold Field, la vest de oraşul Bangalore din India de Sud,

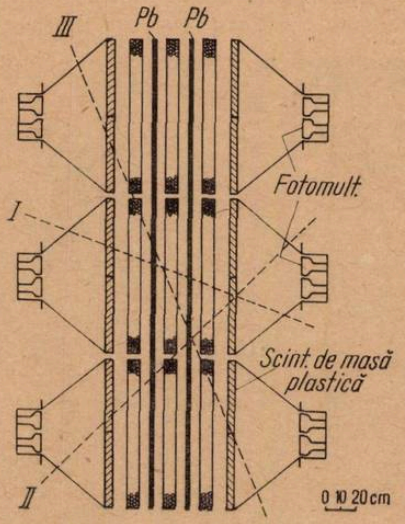


Fig. 20

la o adîncime de 2300 m (7500 m.w.e). Fiecare din cele două telescoape neutrinice era alcătuit din doi pereţi verticali din scintilatori de masă plastică, avînd înălţimea de 3 m, iar lungimea de 2 m, aşezaţi la o distanţă de 80 cm unul de celălalt (fig. 20). Între plăcile scintilatoare se

găseau trei coloane de tuburi de descărcare cu neon, între care s-au mai pus două straturi de absorbant de plumb cu grosime de 2,4 cm. Pereții scintilatori erau, de fapt, formați din 24 blocuri, fiecare avînd dimensiunile de $50 \times 50 \times 5$ cm. Fiecare metru patrat din placa scintilatoare era privit de doi foto-multiplicatori, montați central la aproximativ 40 cm de suprafața scintilatoare. Astfel un telescop avea 24 foto-multiplicatori. Tuburile de descărcare folosite aveau lungimea de 200 cm. diametrul exterior de 17,5 cm și erau umplute cu neon la o presiune de 60 mmHg. Fiecare unitate de detector avea patru straturi de tuburi avînd o arie totală de detectare aproximativ de 2 m^2. După direcție, evenimentele ce au loc, adică , observarea unui miuon, se pot împărți în trei tipuri, așa cum este arătat în figura 20. Cu instalația descrisă mai sus grupul de la Kolar Golf Field a reușit să înregistreze primul eveniment produs de neutrino miuonic de mare energie, în ziua de 5 aprilie 1965. Acest eveniment era de tipul I. După o perioadă de funcționare de aproximativ 7 luni, pînă la 10 octombrie 1965, au fost observate în total 15 evenimente, dintre care 4—5 sînt de tipul I.

Pe baza celor spuse mai înainte, observăm că evenimentele de tip I sînt asemănătoare cu cele de tipul (a) de la experiența grupului „Case-Wits" și ele se pot interpreta ca evenimente produse de neutrinul miuonic de mare energie.

Pentru a obține rezultate și mai concludente, în special o statistică mai bună, este necesară lărgirea întregii instalații. În această privință amintim că este în curs de realizare mărirea de două ori a dimensiunilor instalației actuale de la Kolar Gold Field [47].

În afară de aceste două experiențe importante în care s-a putut pune în evidență cu succes neutrinul miuonic de mare energie, produs de interacțiunea radiației cosmice cu atmosfera terestră, actualmente sînt în proiect și în curs de efectuare și alte exprienţe neutrinice asemănătoare [49]. În această privință amintim în primul rînd, marea *instalație pentru detectarea neutrinului a Universității din Utah* din USA, sub conducerea lui J. W. Keuffel [50]. Această instalație va avea o suprafață de detectare aproximativ egală cu cea a grupului Case-Wits, dar o grosime mai mare ($10 \times 10 \times 6$ m^3). Ca detector de neutrino se vor folosi camere cu scînteie cilindrice, asemănătoare cu cele utilizate la experiențele cu neutrino de mare energie de la CERN și Brookhaven [51], [37], [38], dar cu masă mai mare și patru contoare Cerenkov cu apă. Cu ajutorul acestui sistem de detector, se speră [52] că va fi posibilă determinarea traiectoriei miuonului de neutrino, asigurînd și o bunnă direcționalitate, datorită utilizării contoarelor Cerenkov. Întreaga instalație va fi plasată într-o mină de plumb-zinc, în imediata apropiere a orașului Park City din Statul Utah, la o adîncime de aproximativ 550 m (1 500 m.w.e) și după cum s-a prevăzut [53] ea a intrat în funcțiune la sfîrșitul anului 1966.

O altă experiență interesantă pentru observarea neutrinului miuonic din razele cosmice, a fost propusă recent de fizicienii americani H. Überall și C. L. Cowan [54]. Spre deosebire de experiențele subterane, despre care am vorbit pînă acum, ei sugerează posibilitatea realizării unei experiențe submarine, care ar consta în detectarea miuonilor care iau naștere în urma interacțiunii ν_μ cu protonii din apa oceanului, conform reacției $\nu_\mu + p \rightarrow n + \mu^+$. Detectarea acestor miuoni s-ar putea face cu ajutorul unor contoare suspendate la mare adîncime în ocean, care să înregistreze radiația Crenkov produsă de miuonii de mare energie în apa oceanului. O experiență de acest gen, în principiu, nu prezintă dificultăți tehnice

prea serioase. Observăm în această privință că, cu ocazia căutării rămășițelor submarinului atomic „Thresher", scufundat în vara anului 1964, camerele de detectare au fost coborîte în ocean la o adîncime de aproximativ 2700 m. După calculele făcute, adîncimea optimă pentru experiența neutrinică propusă nu ar trebui să fie mai mare decît 3000 m. La această adîncime numărul de miuoni care traversează o suprafață de 1 m^2, într-un an se apreciază la valoarea de $7.10^3 \mu^+/m^2.an$.

În legătură cu experiențele pentru observarea neutrinului miuonic din raze cosmice, vom menționa o problemă de mare importanță a fizicii particulelor elementare, pentru a cărei perspectivă de rezolvare experimentală — se pare că — au și fost obținute cîteva indicații, care au stîrnit un deosebit interes. Este vorba de *posibilitatea verificării experimentale a ipotezelor despre existența bozonului intermediar la interacțiunile slabe, folosind experiențele cu neutrino cosmic.* După cum se știe, [55] bozonul intermediar ar fi particula care ar mijloci interacțiunile slabe dintre particule elementare și se presupune că el ar fi un mezon încărcat $W^{\pm}$, cu spinul egal cu 1, avînd masa de repaus mai mare decît masa kaonului ($m_w > m_k$).

Folosirea neutrinului miuonic de energii înalte pentru studierea și observarea experimentală a bozonului intermediar W, a fost propusă pentru prima oară de B. Pontecorvo și R. M. Rîndin [56], la Conferința internațională de fizica energiilor înalte, ce a avut loc la Kiev, în anul 1959. În 1960, experiențe analoage au fost propuse de T. D. Lee și C. N. Yang [57].

Ideea experienței propusă de Pontecorvo și Rîndin constă în bombardarea nucleelor N cu neutroni de energii înalte, în urma căreia ia naștere bozonul intermediar W, conform schemei următoare:

$$\nu_\mu + N \rightarrow \overset{W^+}{\underset{\mu^+ + \nu_\mu}{\llcorner}} + \mu^- + N \qquad (11)$$

Se observă că în acest proces, final se obțin doi mezoni μ: un mezon μ^- care se generează împreună cu bozonul intermediar W și un alt mezon μ^- de data această încărcat pozitiv care ia naștere în urma procesului secundar, de dezintegrare a lui W. Diferența de timp dintre apariția celor doi mezoni μ^- și μ^+ este foarte mică, deci în mod practic ei apar simultan și aproape în același loc. În acest fel observarea experimentală a două fascicole paralele de mezoni μ într-un proces neutrinic de mare energie s-ar putea interpreta ca și reacția (11), cu formarea bozonului intermediar W^+.

Încercările de observare a bozonului intermediar cu ajutorul experiențelor de neutrino de mare energie, au fost întreprinse în ultimul timp în mai multe laboratoare care posedă mari acceleratoare de particule, capabile să producă flux de neutrino miuonic de mare energie (CERN, Brookhaven, Argonne etc.) [6]. Majoritatea acestor încercări au ca scop de a stabili cu maximum de precizie limita inferioară a masei bozonului intermediar. După ultimele date experimentale obținute în 1965—1966, de grupul fizicienilor de la CERN, bozonul intermediar (dacă el există) va trebui să aibă o masă mai mare decît 1,8 GeV [58], [6].

În afară de marile acceleratoare de particule, după cum am văzut, însăși natura ne pune la dispoziție o sursă de neutrino de mare energie: fluxul de neutrino provenit din raze cosmice. Astfel apare posibilitatea de a observa bozonul intermediar prin înregistrarea procesului (11) folosind neutrino miuonic de mare energie, pus în evidență în experiențele des-

crise mai înainte. Într-adevăr, atît în experiențele grupului „Case-Wits" cît și la cele de la Kolar Gold Field au fost observate și cîteva evenimente care se pot interpreta ca și procesul (11), prin generarea bozonului intermediar W. De exemplu, în experiențele grupului din Africa de Sud [47], au fost înregistrați doi miuoni paraleli, avînd aproximativ origine comună, care ar putea lua naștere conform schemei (11) cu apariția bozonului intermediar. La experiențele de la Kolar Field, de asemenea au fost observate cîteva procese neutrinice inelastice [59].

Pentru a putea trage vreo concluzie pe baza acestor experiențe, referitoare la existența bozonului intermediar, avem nevoie de mai multe date experimentale de acest gen pecare le așteptăm de la experiențele viitoare și de la cele care actualmente sînt în curs de efectuare. Dacă existența bozonului intermediar va fi confirmată de experiențele cu neutrino cosmic sau de cele care se vor realiza cu marile acceleratoare de particule în curs de construcție [43], atunci, probabil, se va deschide un nou capitol interesant, nu numai al fizicii neutrinului de mare energie, dar și al interacțiunilor slabe ale particulelor elementare.

Revenind la neutrino miuonic, în încheiere, să analizăm pe scurt cîteva *probleme legate de proprietățile fizice* ale acestei particule.

După confirmarea experimentală a existenței neutrinului miuonic (ν_μ) imediat s-a pus problema, care este deosebirea fizică între neutrino electronic (ν_e) și cel miuonic (ν_μ). Adică, în afara faptului că primul este cuplat cu electron și al doilea cu miuon, mai există vreo altă proprietate fizică intrinsecă care i-ar putea deosebi? Pe baza celor spuse, despre cele două sarcini leptonice, se poate vedea imediat că o asenenea proprietate ar putea-o constitui tocmai sarcina leptonică miounică, l_μ, care este egală cu $+1$ pentru ν_μ și μ^-, și zero pentru toate celelalte particule, prin urmare și pentru ν_e. Astfel, deosebirea între ν_μ și ν_e ar putea consta în valoarea diferită a sarcinii leptonice miuonice ale celor două particule. (Lucruri asemănătoare se pot spune și despre sarcina leptonică electronică a celor două feluri de neutrino).

În ultimul timp problema deosebirii între cele două feluri de neutrino a mai fost abordată și în alt fel. Între multiplele încercări de acest gen, amintim ipoteza interesantă a lui K. Nagy [60—61] (1963—1965) conform căreia, masa de repaus a neutrinului miuonic spre deosebire de masa ν_e, ar fi diferită de zero, $m_{\nu_\mu} \neq 0$. Determinînd teoretic spectrul energetic al dezintegrării miuonului cît și raportul probabilităților celor două feluri de dezintegrări ale pionului ($\pi \to e + \nu_e$ și $\pi \to \mu + \nu_\mu$) și comparînd toate acestea cu datele experimentale, se obține că, masa neutrinului miuonic este cuprinsă între $m_{\nu_\mu} \sim (5-10)\ m_e$. Acest rezultat deocamdată este în bună concordanță cu cele mai noi date experimentale, după care $m_{\nu_\mu} \leqslant 6m_e$. Bine înțeles, că în această privință nu se poate spune nimic definitiv.

Cercetările, atît teoretice cît și experimentale, legate de proprietățile fizice ale neutrinului miuonic, se efectuează chiar în zilele noastre. Sperăm că ele ne vor furniza date interesante, contribuind și prin aceasta la îmbogățirea imaginii noastre fizice despre particula neutrino.

[1] *T. D. Lee*, Nobel lecture, 1957, Stockbolm.
C. N. Yang, idem.
T. D. Lee, C. N. Yang, Phys. Rev., *104*, 254 (1956).
C. S. Wu et al., Phys. Rev., *105*, 1413 (1957).
[2] *A. Salam*, Il Nuovo Cimento, *5*, 299 (1957).
L. D. Landau, Nucl. Phys., *3*, 127 (1957); JETF, *32*, 407 (1957).
T. D. Lee, C. N. Yang, Phys. Rev., *105*, 1671 (1957).
[3] *G. Marx*, Acta Phys. Hung., *3*, 55 (1953).
Ia. B. Zeldovici, Dokl. A. N. SSSR, *91*, 1317 (1953).
E. J. Konopinski, H. M. Mabmoud, Phys. Rev., *92*, 1045 (1953).
[4] *M. Goldhaber* et al., Phys. Rev., *109*, 1015 (1958).
[5] *R. Davis*, Bull. Amer. Phys. Soc., *2*, 219 (1956).
E. Dobrobotov et al.. JETF, *36*, 76 (1959).
[6] Informal Conference on Experimental Neutrino Physics, CERN Rreprint No. 65=32, Geneva, 1965.
[7] *A. H. Rosenfeld* et al., ,,Data on Particles and Resonant States Dubna Rreprint R1= =3129, January 1967.
[8] *Vaisenberg A. O.*, ,,Mezonul = μ'' (în l. rusă) Moscova, 1964, Cap. II. 14, p. 131.
Landsberg L. G., ,,Anomalous Decays of μ-mesons'' în vol. Problems of Elementary Particles Physics, Nor-Hamberd, Erevan, 1962 p. 250.
Comstock M., ,,Muon Bibliograpby'' (1958=1963) Brookbaven National Laboratory, BNL=809, April 1963.
[9] *Krestnikov Jn. S. Et* al., JETF, *37*, 873 (1959).
[10] *Crittenden R. R.*, Walker W. D., Phys. Rev., *121*, 1823 (1961).
[11] *Davis H. F.* et al., Phys. Rev. Lett., *2*, 211 (1959).
[12] *Frankel* et al., Phys. Rev., *118*, 589 (1960).
[13] *Alihanov A. I.* et al., JETF, *42*, 630 (1962).
[14] *Bartlett D.* et al., Phys. Rev. Lett., *8*, 120 (1962).
[15] *Parker S., Penman S.*, Il Nuovo Cimento, *23*, 485 (1962).
[16] *Babaev A. P.* et al., JETF, *42*, 1685 (1962).
[17] *Sard R. D.* et al., Phys. Rev., *121*, 619 (1961).
[18] *Conversi, M.* et al., Il Nuovo Cimento, *19*, 987 (1061); *19*, 999 (1961); Pbys. Rev., *122*, 687 (1961).
[19] *Schwinger J.*, Ann. Of Pbys., *2*, 407 (1957).
[20] *Nishijima K.*, Phys. Re., *108*, 907 (1957).
[21] *Kawakami I.*, Prog. Tbeor. Pbys., *10*, 459 (1958).
[22] *Lipmanov E. M.*, JETF., *37*, 1054 (1959).
[23] *Oneda S.*, Pati J. C., Phys. Rev., *2*, 125 (1959).
[24] *Pontecorvo B., Hincks E. P.*, Phys Rev., *77*, 102 (1950).
[25] *Sakata S., Inoue T.*, Progr. Tbeor. Pbys., *1*, 143 (1946) (în limba japoneză în 1942).
[26] Katayama Y. et al., Progr. Tbeor. Phys. Suppl. Extra Number, 1965, p. 577.
[27] *Chiu H. Y.*, ,,Neutrinos in Astropbysics and Cosmology'' (în ,,Annual Reviews of Nuclear Science'' 1966 (,,neutretto''))
[28] *Ia. B. Zeldovici*, U. F. N., *78*, vîp. 4 (1962).
Nagy K., Fiz. Szempe, *13*, 9 (1963).
[29] *F. Reines, C. L. Cowan*, Phys. Rev., *113*, 273 (1959).
[30] *B. Pontecorvo*, Cbalk River Laboratory Report, PD=205, 1946.
R. Davies, Phys. Rev., *97*, 766 (1955).
[31] *T. D. Lee*, C.N. Yang, Phys. Rev. Lett., *4*, 307 (1960).
[32] *Cabibbo N, Gatto R.*, Il Nuovo Cimento, *15*, 304 (1960).
[33] *Yamaguchi, Y.*, Progr. Tbeor. Phys., *23*, 1117 (1960).
[34] *B. Pontecorvo*, JETF, *37*, 1751 (1959).
[35] *Schwartz, M.*, Phys. Rev. Lett., *4*, 306 (1960).

I.I.P. — c.3209

43 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VI

5

MAI 1969

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR 23. SECTOR 7 BUCUREȘTI–45. TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

V. Popovici

Căldura latentă de topire, constantă termodinamică 161

V. Dima

Cvasicristalinitatea lichidelor în ultraacustica moleculară 167

N. Bulea

Spectrele de rotație și vibrație ale moleculelor biatomice 177

C. Mocințchi și *E. Terja*

Noi aspecte ale stării supraconductoare. Efectele Josephson 184

Cosma C. Tudose

Funcții caracteristice în termodinamică 192

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); Constantin D. Albu, lector univ.; Teodor Bohățiel, asist. univ.; Simion Bulgărea, prof.; Maria Codreanu, prof.; Andra Körner, redactor; Nicolae Martalogu, conf. univ.; Eleonora Mihul, cercetător; Ion C. Moisil, conf. univ.; Alice Negoescu, prof.; Ion C. Petrea, conf. univ.; Victor Sahini, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); Elena Teodoru, prof. redactor șef.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul VI nr. 5 mai 1969

CĂLDURA LATENTĂ DE TOPIRE, CONSTANTĂ TERMODINAMICĂ

VASILE POPOVICI

Căldura latentă de topire a solidelor cristaline care provin din lichidele ideale trebuie integrată printre caracteristicile importante ale lichidelor şi ar trebui deci să aibă o expresie termodinamică precisă, fiind legată de restul constantelor fizice ; aceasta înseamnă că şi căltura latentă de topire ar putea fi calculată în funcţie de celelalte constante caracteristice.

Într-o lucrare anterioară referitoare la proprietăţile caracteristice ale lichidelor (1) — pag. 966 — am definit lichidul ideal, sau lichidul standard, ca un lichid la care degajarea de vapori este neglijabilă şi care nu prezintă fenomene de asociaţie sau desasociaţie moleculară.

În general toate lichidele zise „normale" departe de punctul lor critic pot fi considerate lichide ideale.

Topirea este un fenomen endoterm fiind însoţită de absorbţia de căldură şi o creştere de volum. Prin urmare căldura de topire reprezintă diferenţe de entalpie între topitură şi solidul cristalin.

Pentru a putea demonstra cele ce urmează propunem admiterea următoarei ipoteze :

Mişcările de vibraţie ale moleculelor sau grupelor de atomi care ocupă nodurile reţelei cristaline, din care va rezulta prin topire lichidul ideal, se amplifică pe măsură ce creşte temperatura. La o anumită temperatură T_t (temperatura de topire), mişcările de vibraţie se transformă în mişcări de rotaţie astfel că fiecare moleculă sau grup de atomi capătă o individualitate proprie devenind independentă.

Prin această ipoteză se propune deci că întreaga energie de vibraţie (care aparţinea solidului) s-a păstrat mai departe în molecula de lichid astfel formată, sub formă de energie internă a moleculei, aşa încît aceasta din urmă în momentul topirii, nu posedă nici o energie externă sau de translaţie.

În tot timpul topirii, care are loc la temperatură constantă T_t, substanţa absoarbe energie, sub formă de căldură (căldura latentă de topire) şi îşi măreşte volumul, de la volumul în stare solidă V_s la volumul în stare lichidă V_t, ambele la aceeaşi temperatură T_t.

Dar această variaţie de volum nu corespunde în mod complet cantităţii de căldură absorbită.

Se poate presupune că fenomenul se produce în două etape şi anume :

1. — La temperatura de topire T_t, apare faza lichidă, avînd însă volumul solidului V_s.

2. — Urmează o dilatare izotermă (la T_t = constant) de la V_s, la volumul lichidului, adică V_t.

În lucrarea anterioară (1) citată mai sus, am arătat că energia E, necesară dilatării unui lichid (este vorba tot de lichidele ideale), se poate exprima astfel (pag. 967): $E = \int_{V_0}^{V_1} \pi \, dV$ în care π, reprezintă presiunea internă.

Iar dacă se ține seama de expresiunea presiunii interne în funcție de volum, chiar aceeași lucrare (pag. 967), se obține în cele din urmă

$$E = K\left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V_t}\right)$$

considerînd că n, coeficientul de scădere al forțelor de atracție, cu volumul la lichidele-ideale este egal cu 2.

În această relație K, este o constantă de atracție ce poate fi exprimată în funcție de alte constante caracteristice ale lichidului considerat, ca de exemplu: căldura de vaporizare, presiunea internă, coeficientul de compresibilitate, etc.

În cazul topirii energia corespunzătoare dilatării izoterme de la V_s la V_t, va fi dată deci de expresia:

$$K\left[\frac{1}{V_s} - \frac{1}{V_t}\right]$$

Se constată însă că această energie de dilatare este mult mai mică decît căldura latentă de topire.

Într-adevăr această energie corespunde numai etapei a doua a fenomenului topirii, adică se presupune că faza lichidă este deja apărută. Dar din ipoteza propusă mai sus rezultă că molecula de lichid ia naștere chiar în momentul topirii adică la temperatura T_t.

Prin urmare, în acest moment, molecula de lichid ca unitate constituită are o energie de translație zero deoarece am presupus că toată energia de vibrație a atomilor din faza solidă s-a concentrat în moleculă sub formă de energie internă.

Astfel totul se petrce ca și cînd în momentul topirii ar apărea faza lichidă sub formă de masă de molecule dar fără nici o energie de translație, deci moleculele fiind în contact starea lor echivalează cu starea limită, sau *covolum*.

Este deci necesară o energie suplimentară ca să dilate aceasta masă de molecule de la covolumul b, la volumul v_s, adică să se realizeze prima etapă a topirii pe care am văzut-o mai sus.

Energia totală necesară topirii va fi atunci:

$$E_t = K\left[\frac{1}{b} - \frac{1}{V_s}\right] + \left[\frac{1}{V_s} - \frac{1}{V_t}\right] = K\left[\frac{1}{b} - \frac{1}{V_t}\right] \qquad (1)$$

Prin urmare căldura latentă de topire nu este altceva decît energia de dilatare a lichidelor de la covolum, la volumul lichidului la temperatura de topire T_t.

Dar tot din lucrarea menționată (1) la pag. 972, relația (21), rezultă că:

$$K\left[\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V_t}\right] = (C_p - C_v)_m \Delta T$$

adică dilatarea lichidului se face pe seama căldurii absorbite, $(C_p - C_v)_m \Delta T$.

La temperaturi depărtate de punctul critic, pentru lichidele normale, diferența căldurilor specifice $(C_p - C_v)$, poate fi considerată constantă sau avînd o valoare medie.

Cu atît mai mult dilatarea presupusă a lichidului de la covolum, la volumul normal al lichidului, corespunzător temperaturii T_t, făcîndu-se izoterm, căldura absorbită, adică $(C_p - C_v)$, pentru un grad, poate fi considerată constantă.

În concluzie din cele expuse pînă aici rezultă că, căldura latentă de topire se exprimă astfel:

$$L = (C_p - C_v)\, T_t \tag{2}$$

sau

$$\frac{L}{T_t} = (C_p - C_v) = \text{entropia de topire} \tag{2'}$$

Aceasta reprezentînd deci căldura necesară, dilatării lichidului de la covolumul b, căruia i-ar corespunde temperatura zero absolut, pînă la volumul V_t, căruia îi corespunde temperatura T_t.

Pentru a verifica relația (2) de mai sus este necesar deci a cunoaște diferența căldurilor specifice $(C_p - C_v)$ la temperaturi joase a diferitelor lichide normale, precum și temperaturile de topire corespunzătoare.

În timp ce la gaze (gazele perfecte) diferența căldurilor specifice $(C_p - C_v)$ este egală cu R = constantă, avînd valoarea 1,98 adică cca 2 cal/mol, la lichide această diferență este mult mai mare și nu putem afirma pentru moment că este constantă.

Pe de altă parte în timp ce la gaze $(C_p - C_v)$ sau respectiv C_p / C_v, se poate obține direct prin diferite determinări efectuate asupra gazului, la lichide acest lucru este aproape imposibil astfel încît diferența căldurilor specifice $(C_p - C_v)$ trebuie calculată în mod indirect din alte constante, pe baza termodinamicii.

Pentru aceasta se folosește de obicei relația bine cunoscută:

$$(C_p - C_v) = TV\frac{\alpha^2}{\beta} \tag{3}$$

în care α și β, sînt respectiv coeficientul de dilatare și coeficientul de compresibilitate izotermă.

Dar expresia $(C_p - C_v)$ la lichide, mai poate fi calculată și din alte relații pe care le-am dezvoltat în aceiași lucrare sus menționată (1).

Avem astfel:

$$C_p - C_v = \pi\, \alpha\, V \tag{4}$$

în care π, reprezintă presiunea internă; aceasta însă nu se poate determina direct ci se calculează în funcție de alte constante.

$$(C_p - C_v) = q\, \alpha \tag{5}$$

unde q, este căldura de vaporizare internă,

$$(C_p - C_v) = \left(Q - \frac{RT}{M}\right)\alpha \tag{5}$$

unde Q, este căldura de vaporizare totală.

$$-(C_p - C_v) = \frac{dQ}{dT} + \frac{R}{M} \tag{6}$$

$$(C_p - C_v) = \frac{RT}{M}\,\alpha\,[Tr - 1] \ldots \tag{7}$$

în care $r = \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$ adică coeficientul de creştere al presiunii vaporilor, cu temperatura

Şi în sfîrşit :

$$C_p - C_v = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v \alpha\, V \tag{8}$$

în care $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$, reprezintă coeficientul de creştere al presiunii unui lichid atunci cînd este încălzit la volum constant ; se mai numeşte şi coeficient de elasticitate sau coeficient termic al presiunii.

Valorile expresiei $(C_p - C_v)$ calculată cu diferitele formule de mai sus, concordă foarte bine după cum reiese din tabelul de mai jos.

Tabela nr. 1

Lichid	$(C_p - C_v)$ calculat din :				
	3	5	6	7	8
Benzen	0,118	0,117	0,116	0,117	0,116
Clorbenzen	0,078	0,079	0,079	0,078	0,079
Toluen	0,101	0,098	0,098	0,098	0,097
Eter etilic	0,118	0,120	0,121	0,117	0,118
Cloroform	0,075	0,074	0,074	0,075	0,074
Brom. de etil	0,080	0,079	—	0,078	0,080
$SiCl_4$	0,054	0,054	—	0,053	0,053

Conform relaţiei (2) de mai sus :

$$L = (C_p - C_v)\, T_t$$

căldura latentă de topire poate fi calculată folosind oricare din relaţiile (3), (4), (5), (6), (7) şi (8) precedente care dau pe $(C_p - C_v)$ în funcţie de alte constante caracteristice ce se pot determina direct.

Este de remarcat că aceste caracteristici nu trebuie neapărat determinate la temperatura de topire a substanţei considerate ci este suficient să fie determinate în faza lichidă dar la o temperatură depărtată de punctul critic, deoarece după cum am spus, expresia $(C_p - C_v)$, la lichidele normale, departe de temperatura critică, poate fi considerată constantă.

Dăm în tabelul de mai jos, verificarea relației (2) la o serie de substanțe, cea mai mare parte lichide la temperatura ordinară.

Tabelul nr. 2

Lichid	T_t °C	$L_{cal/s}$ determinat	$L_{cal/s}$ calculat
Benzen	5,5	31	32
Toluen	−95	17,2	17
Clorbenzen	−45	16	17,6
Brombenzen	−31	12,7	13,4
O-xilen	−25	29	23
Cloroform	−63	17,4	16
Eter etilic	116	19	18,8
Anilină	− 6	27	26,7
Nitrobenzen	5,7	23,5	25
Bromură de etil	−119	12,8	12,2
$C_2H_4Br_2$	9,5	13,5	13,5
1−2 dibrometan	10	13	12
$SiCl_4$	−58	10,8	11,1
$SnCl_4$	−33	8,3	8,3
$SbCl_3$	73	13,7	13,8
$SbBr_3$	93	9,7	9,2
$TiCl_4$	−24	12,8	11,8
NH_3	−77	108	105

Concluzii

Din cele expuse mai sus rezultă că se poate exprima și calcula termodinamic căldura de topire a corpurilor solide cristaline provenind din lichide normale, considerînd că molecula de lichid apare ca unitate constituită abia la temperatura de topire. Prin urmare în acest moment ea are o energie de translație nulă ; pentru a deveni un lichid normal la temperatura de topire trebuie deci să absoarbă o cantitate de căldură corespunzătoare unei încălziri de la zero absolut, pînă la temperatura de topire sub presiune obișnuită.

Prin urmare din punct de vedere termodinamic, faza lichidă ia naștere în momentul topirii fiind nevoită să absoarbă din exterior, energia necesară pentru a se pune în echilibru termic cu temperatura T_t.

Aceasta conduce la o relație foarte simplă (2) :

$$L = (C_p - C_v)\, T_t$$

care exprimă căldura latentă de topire în funcție de diferența căldurilor specifice $C_p - C_v$, (aceasta putînd fi considerată constantă pentru lichidele normale, departe de punctul lor critic) și temperatura de topire T_t.

Se știe pe de altă parte că temperatura de topire crește în mod sensibil cu presiunea ; conform relației termodinamice a lui Clapeyron avem că :

$$L = T \frac{dp}{dT} (V_t - V_s)$$

în care $\frac{dp}{dT}$, reprezintă creșterea presiunii cu temperatura iar $(V_t - V_s)$ este variația volumului la topire.

Se constată că T_t crește aproape liniar cu presiunea, astfel la benzen, la 3200 atm. temperatura de topire crește cu 72°C (Tammann). Pentru tetraclorură de carbon Bridgman a constat că o presiune de 9000 atm. produce o creștere a temperaturii de topire de 235°C.

Totuși căldura de topire rămîne aproape constantă pînă la cca 3000 atm. (pentru lichidele normale) și continuă prin a crește ușor începînd de la presiuni mai mari.

Dar conform relației simple (2) de mai sus căldura latentă de topire ar trebui să crească proporțional cu temperatura absolută de topire, respectiv ar trebui să crească cu presiunea.

Pentru a înțelege fenomenul presupunem că acesta se petrece în două faze. Considerăm că are loc mai întîi o topire obișnuită (la presiune normală) dar la o temperatură mai ridicată (T_t'), conform relației: $L' = (C_p - C_v)\, T_t'$. se va obține o căldură de topire L', mai ridicată; în faza următoare se execută presiunea respectivă asupra lichidului astfel format; se produce o compresiune a acestuia, volumul său se reduce și se degajă o cantitate de căldură (căldura latentă de compresiune) echivalentă compresiunii; această căldură se scade din L' absorbită și o reduce la valoarea inițială L, sau această diferență crește încet la presiuni mari.

Într-o altă lucrare asupra compresiunii lichidelor (2) această căldură latentă de compresiune (care rezultă din compresiune adiabatică a lichidului) a fost calculată exact astfel încît cele spuse mai sus pot fi exprimate cantitativ.

Din examinarea tabelului 2, în care s-a calculat relația (2) pentru o serie de substanțe, se constată o concordanță destul de bună între L calculat și determinat, la temperaturile de topire normale, respective.

Face excepție tetraclorura de carbon, care deși un lichid normal în ceea ce privește celelalte proprietăți fizice, are o căldură de topire foarte mică, 3,8 cal. față de cea caculată, 14,5 cal.

În concluzie relația simplă de mai sus care exprimă căldura latentă de topire sau entropia de topire a lichidelor ideale în funcție de $C_p - C_v$, a fost obținută pe baza unei ipoteze generale termodinamice, fără a se ține seama de diversele teorii sau ipoteze asupra mecanismului topirii.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Popovici V.* = Nouvelles relations Tbermodynamiques concernant les constantes physiques des liquides; Revue Roumain Phys. 9, nr. 10, 1964, pag. 967=973.

[2] *Popovici V.* = Teoria termodinamică a compresiunii lichidelor = Revista de Fizică și Chimie, seria A, nr. 12. 1966.

[3] *Popovici V.* = Teoria cinetică atractivă a lichidelor și vaporilor; teză de doctorat, Politehnica din București, 1943, pag. 42=46.

[4] *Bruhat G.* = Thermodynamique, Masson Paris 1962.

[5] *Kireev V. A.* = Chimie fizică teoretică, Ed. Tehnică 1962, București (trad. din limba rusă).

[6] *Erdey C. T.* și *Schay E.* = Chimie fizică = teoretică, vol. I. Ed. Tehnică 1957 București (traducere din limba ungară).

[7] *Eucken A.* = Lebrbuch der chemiscben Physik Steinkopf, 1957.

CVASICRISTALINITATEA LICHIDELOR ÎN ULTRAACUSTICA MOLECULARĂ

VASILE N. DIMA Universitatea București, Facultatea de Fizică.

În prezent studiul structurii lichidelor, al naturii forțelor intermoleculare și al cineticii proceselor moleculare în lichide, prezintă o importanță deosebită. Alături de celelalte mijloace de investigație a stării lichide — difracția razelor X și a neutronilor lenți, difuzia luminii, spectroscopie Raman și în infraroșu, metode de relaxare dielectrică RMN, metodele ultracustice își aduc o contribuție importantă la îmbogățirea cunoștințelor noastre despre starea lichidă. Teoria stării lichide este considerabil rămasă în urmă față de cea a stării gazoase sau solide. Această rămînere în urmă este obiectiv explicabilă : dacă în cazul gazelor și solidelor drept aproximații de ordinul zero, limită, se pot lua modele simple și intuitive, pe care să se construiască întreaga teorie, în cazul lichidelor astfel de modele simple nu pot fi adoptate din cauza structurii lor mult mai complexe.

Gazul ideal este reprezentat de un sistem de particule de dimensiuni neglijabile care, mișcîndu-se haotic, interacționează doar în momentul ciocnirilor, iar solidul printr-un sistem de particole ce formează o rețea cristalină determinată de interacția lor. Desigur, rezolvarea tuturor problemelor stării lichide se poate face numai în cadrul teoriei generale statistice a lichidelor. Dar, cu toate că în ultimul timp această teorie a obținut însemnate succese prin lucrările lui J. Kirkwood, N. Bogoliubov, M. Born, H. Green și alții, ea este totuși departe de a da rezolvări complete multiplelor probleme ale stării lichide.

Paralel cu dezvoltarea teoriei și pentru a o sprijini s-a impus necesitatea folosirii reprezentărilor și teoriilor modeliere pentru lichide. Cu toate imperfecțiunile lor și a aplicabilității practice limitate, modelele și teoriile modeliere contribuie la dezvoltarea cunoștințelor despre starea lichidă.

Multitudinea datelor experimentale existente impun situarea lichidelor pe o poziție intermediară între solide și gaze. Se manifestă două tendințe mari în acest sens : apropierea lichidului de solid și apropierea lichidului de gaz. Fiecare tendință este justificată în anumite condiții fizice.

Lucrarea de față are în vedere prima tendință. În acest sens este important de arătat justificarea reală, experimentală, a unui model cvasicristalin pentru lichid și în ce limite de temperatură el se poate aplica. Folosirea în ultimele decenii a mijloacelor de investigație amintite și la lichide, a arătat că acestea se apropie de solide atît ca structură, cît și ca proprietăți. Experiențele de difracție cu raze X și neutroni arată că distribuția spațială a particolelor lichidului într-un domeniu limitat, nu este haotică, ci ordonată, amintind de distribuția particolelor unei rețele cristaline.

Lichidul se apropie sensibil de solid în ceea ce privește căldura specifică. Valorile căldurilor molare C_p sînt apropiate pentru cele două stări, la majoritatea substanțelor studiate. De exemplu $C_{p\,lichid} > C_{p\,solid}$ cu 6% la Na, 7% la Pb, 7% la Al, 13% la Cl_2 și 17% la C_2H_2. Apropierea

valorilor căldurilor molare indică faptul că și intensitățile forțelor de interacție la solide și lichide au valori apropiate.

Informații despre intensitatea forțelor de interacție sînt date și de valorile căldurilor latente λ . Se constată din datele existente că aceste valori pentru transformarea lichid-gaz (vaporizare), sînt mult mai mari decît pentru transformarea solid-lichid (topire). Astfel, $\frac{\lambda_{vap}}{\lambda_{top}} =$ $= 21$ pentru Zn, 26 pentru Hg, 37 pentru Na și 39 pentru Pb. Rezultă din aceste comparații că, dacă pentru gaze forțele intermoleculare (de coeziune) sînt practic neglijabile, pentru lichide prin topire ele suferă doar o diminuare.

Este cunoscut că la majoritatea substanțelor volumul lichidului este mai mare decît al solidului din care s-a obținut. Creșterea volumului prin topire este de 15—20%. Dacă admitem că creșterea volumului se face doar pe seama creșterii distanțelor intermoleculare, înseamnă că această creștere este doar de 5—7%, în timp ce la trecerea lichid-gaze distanțele intermoleculare cresc incomparabil mai mult.

O altă asemănare între lichid și solid constă în existența în ambele cazuri a unei rezistențe (opoziții) la întindere. Pentru lichide observarea și măsurarea acestei rezistențe se face realizînd o presiune exterioară negativă, o întindere multilaterală, pentru a exclude posibilitatea curgerii. Valorile foarte mari ale presiunilor negative necesare pentru obținerea unei rarefieri observabile (50.000—100.000 at), care sînt apropiate de valorile presiunilor „termice" pe care le creează un solid prin dilatare, atestă existența forțelor de legătură între particolele lichidului. Este important de semnalat reversibilitatea dintre fenomenul măririi volumului unui solid prin încălzire, incluzînd și topirea și cel al micșorării volumului unui lichid prin comprimare, incluzînd și solidificarea. În cele două cazuri variațiile respective ale volumului sînt practic egale, situîndu-se în jurul valorii de 20%.

Dacă prin experiențele de difracție cu raze X și neutroni, la solide se obțin curbe cu un număr mare de maxime, corespunzătoare numeroaselor planuri de reflexie Bragg, la lichide se obține unul, cel mult două maxime de difracție. Aceasta înseamnă că regularitatea dispunerii particolelor în jurul uneia fixe se păstrează la lichide cel mult pînă la vecinii de ordinul II. În lichide lipsește deci ordinea la distanță în dispunerea particolelor, fiind prezentă doar ordinea apropiată.

Teoria statistică a lichidelor confirmă o astfel de dispunere ordonată pe distanțe scurte a particolelor într-un lichid (cvasicristalinitatea). Funcția radială de distribuție $g(r)$, definită ca probabilitatea găsirii unei particole „curente" într-un volum și la o distanță date față de o particolă considerată fixă, trece prin maxime corespunzătoare primelor serii de vecini ai particolei considerate.

Ecuațiile funcției $g(r)$ au putut fi rezolvate pînă în prezent doar în anumite aproximații. În aproximația de superpoziție [1], pentru un sistem omogen, se obține pentru $g(r)$ o expresie de forma

$$g(r) = 1 + \frac{1}{r} A\, e^{-\alpha r} \cos(\beta r + \delta) \qquad (1)$$

unde A și δ sînt constante, iar α și β două mărimi ce se determină din comportarea asimptotică a ecuației lui $g(r)$.

În figura 1 se reprezintă curba teoretică și cea experimentală pentru $g(r)$ la Ar. În general la lichide monoatomice (gaze nobile lichefiate, metale topite), punctele experimentale se suprapun mulțumitor peste curba teoretică pînă la maximul al doilea, în continuare oscilînd în jurul orizontalei $g_0 = 1$, corespunzătoare unei dispuneri haotice (gazoase).

Așadar, un model cvasicristalin pentru lichid este pe deplin justificat atît de teorie cît și de experiență.

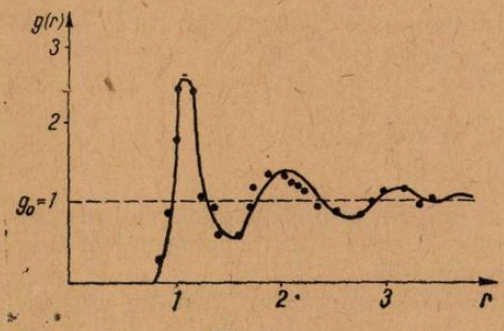


Fig. 1

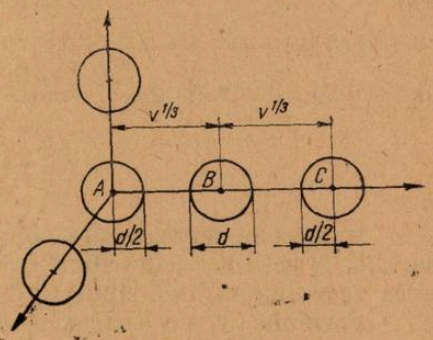


Fig. 2

În cele ce urmează vor fi prezentate principalele variante ale modelului cvasicristalin al lichidului: modelul volumului liber și modelul golurilor.

Model volumului liber.

Promotorii acestui model pot fi considerați Hirschfelder, Lenard-Jones și Devonschire.

În corpul solid ideal particolele constituente sînt fixate în nodurile rețelei, putînd efectua aici doar oscilații mici în jurul pozițiilor de echilibru. Mărirea volumului prin topire poate fi pusă pe seama a 2 factori: creșterea distanțelor intermoleculare și apariția nodurilor neocupate (golurilor). Modelul volumului liber consideră dominant primul factor. Prin urmare, mișcarea particolelor se face tot în jurul unor poziții medii de echilibru, dar amplitudinile sînt mai mari, fără a depăși însă limitele unor celule. Pentru fiecare tip de structură volumul efectiv în care se face mișcarea unei particole, adică volumul liber, e determinat de volumul unei celule și volumul propriu al moleculei. Volumul unei celule e determinat de numărul vecinilor cei mai apropiați și de intensitatea forțelor de interacție. Deoarece macroscopic acești factori determină volumul și temperatura sistemului, volumul liber va fi determinat de ecuația de stare.

Să calculăm volumul liber și viteza ultrasunetelor pentru un model de cub simplu al unui sistem de molecule sferice în neinteracție, fig. 2.

Fie α diametrul moleculei. Însemnînd cu N numărul total de molecule din volumul V, volumul ce revine unei molecule este $v = \frac{V}{N}$.

Distanța dintre centrele a două molecule vecine este $v^{1/3}$. Molecula din B se poate mișca pe direcție centrelor pe distanța

$$l = 2\,(v^{1/3} - d)$$

căreia în spațiu (pe 3 direcții) îi corespunde volumul liber

$$v_f = l^3 = 8\,(v^{1/3} - d)^3$$

Pentru alte tipuri de structură (CVC, CFC, hexagonală etc.), se obţin pentru v_f expresii în care diferă doar factorul numeric din faţa parantezei, aşa că în general putem scrie

$$v_f = x\,(v^{1/3} - v_0^{1/3})^3 \tag{2}$$

Să considerăm acum o undă ultrasonoră în propagare pe direcţia Ox.

Propagarea poate fi imaginată ca făcîndu-se în regiunea dintre molecule cu viteza cu care se face în gazul ideal, iar prin interiorul moleculelor cu viteză infinită. Deci în lichid unda sonoră se va propaga de $2\,\frac{v^{1/3}}{v_f^{1/3}}$ ori mai repede decît în gazul ideal, adică

$$c_l = 2\sqrt[3]{\frac{v}{v_f}}\cdot\sqrt{\frac{RT}{M}\gamma} \tag{3}$$

În această reprezentare volumul propriu al moleculelor, volum comparabil cu cel liber, contribuie la creşterea vitezei ultrasunetelor, în timp ce la gaze această contribuţie este neglijabilă.

Formula (3) s-a aplicat pentru aflarea volumului liber din măsurători ale vitezei. Rezultatele obţinute nu satisfac pe deplin din cauza simplităţii modelului ales. Modelul real al lichidului şi mecanismul propagării ultrasunetelor sînt mult mai complicate, în primul rînd datorită interacţiilor care sînt neglijate în modelul nostru.

Să luăm în considerare şi interacţiile.

Este necesară aflarea energiei libere

$$F = -\,K\,T\ln Z \tag{4}$$

Z fiind integrala statistică, a ecuaţiei de stare

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \tag{5}$$

şi a vitezei ultrasunetelor [2]

$$c = \left(\frac{V\gamma}{\beta_{iz}}\right)^{1/2}, \tag{6}$$

β_{iz} este compresibilitatea izotermă a sistemului definită astfel

$$\beta_{iz} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{7}$$

Dacă fiecare particolă se află în centrul celulei sale, energia totală de interacţie este $\frac{1}{2}NE_0$, unde E_0 este energia de interacţie a unei singure particole cu toate celelalte şi depinde de distanţele intermoleculare, adică de v. Pentru poziţii deplasate ale particolelor, energia creşte cu suma cantităţilor $\varphi(\vec{r_i})$, $(i = 1, 2, \ldots N)$, care reprezintă contribuţia deplasărilor în celule, $\vec{r_i}$ fiind vectorii acestor deplasări.

Deci energia potenţială totală se poate scrie

$$E = \frac{1}{2}NE_0 + \sum_{i=1}^{N}\varphi(\vec{r_i}) \tag{8}$$

Integrala statistică a sistemului este [1]

$$Z = \left(\frac{mKT}{2\pi h^2}\right)^{3N/2} \frac{Q_N}{N!} \tag{9}$$

unde m reprezintă masa unei molecule, h constanta lui Plank, iar Q_N integrala de configurație a sistemului. Aceasta are expresia

$$Q_N = \int_V e^{-\frac{E}{KT}} dV$$

Deoarece fiecare particolă se mișcă doar în interiorul celulei sale, fără să execute salturi, integrala de configurație se reduce la

$$Q_N = N! Q_1,$$

Q_1 corespunzînd unui mod determinat de distribuție a particolelor.

Prin urmare

$$Q_N = N! e^{-\frac{NE_0}{KT}} \left(\int_v e^{-\frac{\varphi(\vec{r})}{KT}} d\vec{r}\right)^N$$

Definind volumul liber prin

$$v_f = \int_v e^{-\frac{\varphi(\vec{r})}{KT}} d\vec{r}, \tag{10}$$

integrala statistică devine

$$Z = \left(\frac{mKT}{2\pi h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot e^{-\frac{NE_0}{KT}} \cdot v_f^N. \tag{11}$$

Prin logaritmare, folosind (4) rezultă

$$F = \frac{1}{2} N E_0 - \frac{3}{2} NKT \ln\left(\frac{mKT}{2\pi h^2}\right) - NKT \ln v_f, \tag{12}$$

astfel că ecuația de stare (5) devine

$$p = -\frac{1}{2} N \frac{dE_0}{dV} - KT\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v}\right)_T. \tag{13}$$

Cunoașterea explicită a volumului liber depinde de cunoașterea funcției $\varphi(\vec{r})$. Dacă, în mod aproximativ, folosim pentru v_f formula (2), obținem ecuația de stare sub forma următoare

$$p = -\frac{1}{2} \frac{dE_0}{dv} + \frac{xKT}{v_f^{1/3} v^{2/3}}. \tag{14}$$

Calculînd în continuare compresibilitatea izotermă și viteza ultrasunetelor, obținem respectiv

$$\frac{1}{\beta_{iz}} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{v}{2} \frac{d^2E_0}{dv^2} + \frac{xKT}{3} \frac{v^{1/2}}{v_f^{4/3}}, \tag{15}$$

$$c^2 = \frac{V\gamma}{\beta_{iz}} = \frac{N\gamma xKT}{3} \left(\frac{v}{v_f}\right)^{4/3} - \frac{N\gamma v^2}{2} \frac{d^2E_0}{dv^2} \tag{16}$$

Aplicabilitatea practică a ultimei relații este limitată de necunoașterea exactă a mărimilor v_f și $\frac{d^2E_0}{dv^2}$. Calculul volumului liber nu s-a făcut riguros de către teoria statistică a lichidelor. În ecuațiile diferențiale cu derivate parțiale ale volumului liber, intră și funcțiile radiale de distribuție care deasemeni nu se cunosc exact. Rezolvarea acestor ecuații s-a făcut doar în cazuri simplificate și în mod aproximativ. Chiar și în aceste cazuri dificultățile matematice sînt deosebit de mari și este necesară folosirea calculatoarelor electronice.

Volumul liber se află practic folosind modele simplificate așa cum s-a arătat mai înainte pentru deducerea formulei (2).

Energia E_0 se poate scrie într-o primă aproximație, sub forma energiei de interacție a unui cristal ideal

$$E_0 = \frac{A}{V^n} - \frac{B}{V^m}, \tag{17}$$

în care A și B sînt constante, iar n și m sînt numere întregi.

Folosind (17), expresia (16) a patratului vitezei se poate pune sub o formă mai ușor aplicabilă experimental. Pentru un lichid real însă, A și B nu sînt riguros constante, ci depind de temperatură și volum. Mai există o incertitudine în alegerea exponenților n și m; dacă la majoritatea lichidelor valoarea lui m (exponentul termenului atractiv) este 2, n ia valorile 3, 4 sau chiar valori fracționare cuprinse între acestea două. Formula (16) devine

$$c^2 = \frac{N x \gamma K T}{3}\left(\frac{v}{v_f}\right)^{4/3} - \frac{N\gamma}{2}\left[n(n-1)\frac{A}{V^n} - m(m-1)\frac{B}{V^m}\right] \tag{18}$$

Importanța formulei (18) constă în primul rînd în faptul că stabilește o relație între o mărime măsurabilă precis experimental — viteza ultrasunetelor și mărimi legate de structura internă a lichidului. Cu ajutorul ei se poate afla volumul liber al lichidului pe baza măsurătorilor vitezei, cunoscîndu-se valorile mărimilor A, B, n și m din alte experiențe. Rezultatele care se obțin, deși satisfăcătoare, nu au un caracter general, ci doar semiempiric, deoarece pentru aplicarea formulei (18) se recurge la datele obținute din alte experiențe.

Modelul celular al lichidului se dovedește a fi imperfect; restricția impusă particolelor de a se mișca doar în interiorul unor celule, elimină posibilitatea explicării unor proprietăți specifice lichidelor, cum ar fi fluiditatea (curgerea), difuzia și autodifuzia etc. De asemenea modelul celular nu prevede existența golurilor, deși goluri există chiar în solidul cristalin, cu atît mai mult în lichide. Acest model nu poate explica nici fenomenul cavitației — apariția golurilor și fisurilor semimacroscopice în lichid prin ultrasonare. Importanța modelului se reduce la posibilitatea evaluării volumului liber din măsurători ultraacustice.

Modelul cvasicristalin de goluri.

Acest model atribuie creșterea volumului prin topire fenomenului apariției nodurilor neocupate în rețea, adică golurilor. Frenkel [3] și Eyring [4] inițiatorii modelului, consideră că prin topire, datorită libertății sporite de mișcare, o parte a moleculelor își părăsesc vechile poziții de mișcare, trecînd în poziții noi și determinînd astfel formarea golurilor.

Datele experimentale confirmă existența reală a unui model de lichid cu goluri. Curbele experimentale și teoretice ale funcției radiale de distribuție $g(r)$ prezintă extreme turtite, ceea ce înseamnă că numărul vecinilor unei particule date variază. La lichide se poate vorbi doar despre valori medii ale acestui număr, valori ce scad rapid cu distanța. Aceste scăderi nu pot fi atribuite decît apariției golurilor.

În tabelul următor sînt prezentate numerele vecinilor I pentru solide, n_1 și numerele medii ale vecinilor I pentru aceleași substanțe în stare lichidă, $\bar{z}_1$, calculate cu formulele teoriei statistice.

Substanța	He	Ne	Ar	Xe	Li	Na	K	Hg	Sn
n_1	12	12	12	12	14	14	14	12	10
$\bar{z}_1$	8,4	8,6	10,5	8,5	9,5	9,3	8,0	6,0	10,1

Foarte important în ceea ce privește problema existenței golurilor în lichide este studiul variației compresibilității lor cu presiunea. Pentru majoritatea lichidelor compresibilitatea crește cu presiunea exterioară (menținîndu-se la valori de 10—15 ori mai mari decît în solide), pînă la valori de 1500—2000 atm ale acesteia. În acest interval compresibilitatea scade brusc la valori apropiate de cele din solide și, pentru o creștere suplimentară a presiunii, compresibilitatea tinde către valoarea sa din solide, așa cum se vede în figura 3

Creșterea inițială a compresibilității și menținerea sa la valori mari pentru presiuni sub 1500 atm, se datoresc dispariției treptate a golurilor din masa lichidului. Pentru presiuni de 2000 atm golurile au dispărut complet și o micșorare suplimentară a volumului prin comprimare se poate face numai prin micșorarea distanțelor intermoleculare, ceea ce este mult mai greu.

Să considerăm modelul nostru de cristal cu goluri; fie N numărul particolelor, v volumul per particolă și n numărul golurilor considerate

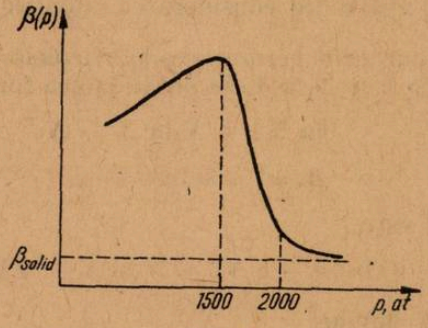


Fig. 3

identice, de volum Δv. Acesta este mai mic decît v de 4 pînă la 8 ori, așa cum arată experiența. În general vom lua $v = z\,\Delta v$, z fiind un număr întreg.

Împărțim volumul $V = N.v$ în $L = n + z.N$ celule elementare de volum Δv. Să stabilim ecuația de stare a sistemului și, pe baza ei, expresia vitezei de propagare a ultrasunetelor pentru un astfel de model.

Folosim potențialul termodinamic Gibbs

$$G\,(p,T,n) = H - TS = H_0 + n\frac{\Delta H}{N} - TS, \tag{19}$$

unde H_0 este entalpia în absența golurilor, ΔH creșterea de entalpie, iar S entropia sistemului. Aceasta este legată de probabilitatea termodinamică w prin relația

$$S = K \ln w. \tag{20}$$

Este necesară deci aflarea mărimii w care este determinată de numărul total al aranjamentelor posibile ale celor N particole în cele L celule. Admitem că primele i molecule au ocupat locuri în rețea. Deoarece o moleculă ocupă z celule, pentru cele $N - i$ molecule rămîn disponibile $L - iz$ celule. Centrul moleculei i poate fi plasat în oricare dintre $L - iz$ celule, cu condiția ca cele $z - 1$ celule vecine să fie libere. Probabilitatea îndeplinirii acestei condiții este

$$\left(\frac{L - i\,z}{L}\right)^{z-1}$$

iar numărul amplasamentelor posibile pentru molecule $i + 1$ este

$$(L - i\,z)\left(\frac{L - iz}{L}\right)^{z-1} = \frac{(L - iz)^z}{L^{z-1}}.$$

Probabilitatea w este dată de expresia

$$w = \frac{1}{N!}\prod_{i=0}^{N-1}\frac{(L - iz)^z}{L^{z-1}} = \frac{z\,N^z}{N!\,L^{z-1}}\left[\frac{\left(\frac{L}{z}\right)!}{\left(\frac{L}{z} - N\right)!}\right]^z \tag{21}$$

Factorul $\frac{1}{N!}$ apare din considerarea identității fizice a configurațiilor care diferă doar prin permutarea particolelor între ele.

Deoarece $n \gg 1$ și $N \gg 1$, se poate aplica formula lui Stirling

$$\ln N! = N \ln N - N$$

$$\ln n! = n \ln n - n.$$

Expresia entropiei este

$$S = K\,[(N + n)\ln(n + z\,N) - N \ln N - n \ln n - N\,(z - 1)] \tag{22}$$

Potențialul G devine

$$G = H_0 + n\frac{\Delta H}{N} - KT[(N + n)\ln(n + zN) - N \ln N - n \ln n - N\,(z - 1)]. \tag{23}$$

La echilibru termodinamic, numărul golurilor este astfel încît să realizeze minimul lui G. Admiţînd că $n \ll z\,N$, obţinem

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = 0 = \frac{\Delta H}{N} - KT\left[\ln(n + zN) + \frac{n+N}{zN} - \ln N - 1\right]. \quad (24)$$

Prin calcule simple şi considerînd 1 mol de lichid, această ecuaţie conduce pentru n la expresia

$$n = z\,e^{\frac{1}{z}-1} N\, e^{-\frac{\Delta H}{RT}} = z\,e^{\frac{1}{z}-1} N\, e^{-\frac{\Delta U + p\Delta V}{RT}} \quad (25)$$

Ecuaţia de stare se obţine însumînd volumul ce revine moleculelor cu cel al golurilor

$$V = N\,v + n\Delta v = V_0 + z e^{\frac{1}{z}-1} \cdot \Delta V e^{-\frac{\Delta U + p\Delta V}{RT}} \quad (26)$$

Pentru aflarea vitezei ultrasunetelor, trebuie calculată compresibilitatea izotermă din ecuaţia de stare. După calcule simple obţinem

$$\beta_{iz} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta V}{RT}\,\frac{V - V_0}{V},$$
$$c = \sqrt{\frac{\gamma V}{M \beta_{iz}}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}\,\frac{V^2}{(V - V_0)\,\Delta V}} \quad (27)$$

Pentru confruntarea cu experienţa a formulei (27) trebuie precizată semnificaţia unor mărimi. Despre V_0 s-a spus că este volumul lichidului în absenţa golurilor. Teoretic, doar la $0°K$ nu există nici un gol în reţea. Deoarece prin topire numărul golurilor creşte printr-un salt, se poate considera cu o bună precizie, că V_0 este volumul solidului la punctul de topire. Punînd $\frac{\Delta V}{V_0} = 15 - 20\%$, se obţine un acord mulţumitor al formulei (27) cu experienţa pentru temperaturi nu prea îndepărtate de temperatura de topire.

Mai interesantă este confruntarea cu experienţa a coeficientului termic al vitezei $\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial T}$. În formula (27) variază cu temperatura mărimile γ, V şi ΔV. Într-o primă aproximaţie se poate presupune că $\frac{\partial \Delta V}{\partial T} = 0$ şi se obţine

$$\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial T} = \frac{1}{2\gamma}\frac{\partial \gamma}{\partial T} + \frac{1}{2\,T} + \frac{V - 2\,V_0}{2\,V\,(V - V_0)}\frac{\partial V}{\partial T} \quad (28)$$

În tabelul următor sînt prezentate pentru comparaţie valorile coeficientului termic, obţinute experimental şi calculate cu (28).

Deşi acordul se menţine doar ca ordin de mărime, semnul negativ se obţine acelaşi la aceste lichide, ceea ce nu se întîmplă în cazul altor modele. În practică însă se întîlnesc lichide cu coeficient pozitiv pentru anumite temperaturi. Un astfel de exemplu este apa; ea are o comportare ultrasonică anormală care nu poate fi explicată prin modelele prezentate

Substanța	Bromoform	Benzen	Nitrobenzen	Anilină
$\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial T}$ exp.	−3,4	−3,6	−2,5	2,8
$\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial T}$ calc.	−2,63	−1,83	−1,65	−1,68

aici. De altfel și alte proprietăți ale stării lichide rămîn neexplicate pe baza modelelor cvasicristaline, cum sînt fluiditatea, difuzia etc., și aceasta în primul rînd din cauza caracteristicilor statice ale modelelor.

Într-un model perfecționat al stării lichide trebuiesc reconsiderate în mod critic elementele pozitive ale modelelor cvasicristaline și introduse altele noi, capabile să explice comportarea reală a lichidelor pentru intervale mai largi de temperatură. Particulelor trebuie să li se atribuie grade suplimentare de libertate, în primul rînd de translație. Considerarea identității ca volum și formă a golurilor și distribuției lor statice în masa lichidului, nu corespund realității. Lichidul cu structură de goluri trebuie imaginat altfel decît un cristal cu goluri. La lichide numărul golurilor, ca și volumul ce le revine, cresc sensibil cu temperatura. Volumul fiecărui gol este în orice moment altul față de cel precedent, atît ca formă, cît și ca mărime. În lichid golul trebuie înțeles ca o microcavitate fără formă și dimensiuni determinate, care poate să apară spontan, să dispară și iar să apară în alt loc. Datorită migrației golurilor rețeaua „cristalină" a lichidului — copie imperfectă, deformată a rețelei cristaline, se modifică permanent.

Un model combinat cvasicristalin-difuziv poate explica mai bine comportarea reală a lichidului. Imaginea unui astfel de model este următoarea: moleculele sau atomii oscilează în jurul unor poziții de echilibru temporar ce alcătuiesc pe plan local distribuții regulate, cristaline, apoi sar în noi poziții de echilibru unde efectuează un număr determinat de oscilații. Salturile particolelor dintr-o poziție de echilibru în alta, sînt de ordinul distanțelor intermoleculare, sau mai mari.

Timpul de staționaritate într-o poziție de echilibru temporar — timpul de viață sedentară, este dat de o expresie de forma

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{KT}}$$

unde τ_0 este perioada oscilațiilor, E energia necesară deplasării particolei între două poziții succesive (energia de activare), iar T temperatura absolută.

Experiențele efectuate prin spectroscopie Raman și în infraroșu au pus în evidență mișcările de oscilație ale atomilor și moleculelor cu timpi $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$s, iar prin metode de relaxare dielectrică, ultrasonice, RMN, mișcările difuzive cu timpi $\tau_1 = 10^{-10} - 10^{-11}$ s. Pentru apă la temperatura camerei se obține $\tau_0 = 1{,}4\ 10^{-12}$ s și $1{,}7\ 10^{-9}$ s [5, 6]. Aceasta înseamnă că fiecare moleculă de apă, după efectuarea a circa 1000 oscilații într-o poziție dată, sare în altă poziție. Particolele își petrec cea mai mare parte din timp în poziții sedentare. La scara timpilor de 10^{-9} s, structura apei păstrează caracterul unei structuri cristaline.

Tot mai numeroasele lucrări teoretice și experimentale consacrate studiului structurii lichidelor, vor aduce fără îndoială date noi și interesante în acest important domeniu al fizicii.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Fișer I. Z.*, Statisticescaia teoria jidkostei, Ed. F=M Lit., Moscova 1961, cap. V.
[2] *Mihailov I. G.* și colab., Osnovî moleculiarnoi akustikii, Ed. Nauka, Moscova 1964, cap. I, III.
[3] *Frenkel Ia. I.*, Kineticescaia teoria jidkostei, Ed. Ac. St. URSS, Moscova=Leningrad 1959, cap. III, IV.
[4] *Hirai N., Eyring H.*, Bulk viscozity of Liquids, J. Appl. Pbys., 29, 810, 1958.
[5] *Scrîșevski A. F.*, Rentgenografia jidkostei, Ed. K.U., Kiev 1966, cap. I.
[6] *Rîpeanu S.*, Teza de doctorat, I.F.A. București 1968.

SPECTRELE DE ROTAȚIE ȘI VIBRAȚIE ALE MOLECULELOR BIATOMICE

Prof. *BULEA NICOLAE*

a) Rotație

La atomi spectrele sînt formate din linii distincte, care constituie deci spectre de linii.

În cazul moleculelor, caracteristic este spectrul de benzi (în cele ce urmează se va arăta de ce avem benzi și nu linii).

Deoarece molecula se poate roti ca un tot în jurul axei care trece prin centrul de masă și este perpendiculară pe linia ce leagă nucleele, vom avea o energie de rotație a moleculei considerată ca întreg : E_r. Pentru a găsi spectrul de rotație va trebui deci să găsim nivelele energetice și să stabilim tranzițiile ce pot avea loc.

I) Molecula ca rotator rigid

Vom începe cu cel mai simplu model posibil pentru rotația moleculei, anume cu modelul moleculei ca rotator rigid (figura 1). Vom considera doi atomi de masă m_1 și m_2 așezați la distanța r (fixă) unul față de celălalt. Vom neglija în primul rînd faptul că atomul are o extindere finită și apoi faptul că distanța dintre nuclee poate fi influențată de rotația lor. Neglijarea primului factor se explică prin aceea că în mod practic masele atomilor sînt concentrate în nucleele lor, care au o rază în jurul a 10^{-12} cm., iar distanța dintre nuclee este de ordinul de mărime de 10^{-8} cm.

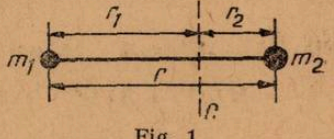


Fig. 1

Efectul produs de al doilea factor este în general foarte foarte mic așa că poate fi și el neglijat.

Pentru a obține stările posibile ale energiei E_r trebuie rezolvată ecuația lui Schrödinger :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} E\psi = 0 \qquad (1)$$

unde : $x^2 + y^2 + z^2 =$ constant, iar $\mu = m_1 . m_2 / m_1 + m_2$ reprezintă masa redusă a moleculei.

Se va obține pentru energia de rotație E_r valoarea :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 r^2 \mu} J(J+1) \tag{2}$$

unde J reprezintă numărul cuantic de rotație și poate lua valorile J 0, 1, 2, 3, ...

Dacă ținem cont că $\mu r^2 = I$ (momentul de inerție al moleculei) avem :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \tag{3}$$

După cum se vede din formula (3) nivelele de rotație se așează din ce în ce mai departe cînd J crește.

Să presupunem că molecula se găsește într-o stare electronică normală și în starea de vibrație cea mai profundă ($v = 0$) și să examinăm tranzițiile dintre nivelele de rotație. În figura 2 se dau nivelele de energie (a) și spectrul rezultant (b) pentru rotatorul rigid. Tranzițiile dintre nivelele de rotație se supun următoarei reguli de selecție :

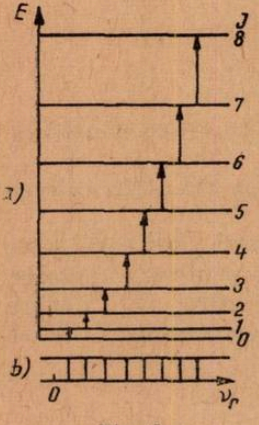


Fig. 2

$$\Delta J = \pm 1 \tag{4}$$

Valoarea $\Delta J = +1$ corespunde procesului de emisie, iar valoarea $\Delta J = -1$ corespunde procesului de absorbție.

Introducem : $F(J) = \frac{E_r}{hc}$ care reprezintă termenul de rotație (se exprimă în cm^{-1}). Știind expresia lui E_r rezultă :

$$F(J) = B \cdot J(J+1) \tag{5}$$

unde constanta (6) $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$ se numește constanta de rotație. Atunci :

$$\nu_r = \frac{E'_r}{hc} - \frac{E''_r}{hc} = F(J') - F(J'') \tag{7}$$

Fie $J' - J'' = 1$. Atunci $J' = J'' + 1$ și :

$$\nu_r = B(J''+1)(J''+2) - BJ''(J''+1) = B(J''+1)(J''+2-J'')$$

$$\nu_r = 2B(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \ldots \text{ (punem } J'' = J) \tag{8}$$

Formula (8) ne dă o serie de linii echidistante. Aceste linii se găsesc în infraroșul îndepărtat, avînd lungimea de undă de ordinul a cîtorva sute de microni. Deci spectrul de rotație, pur, al unei molecule biatomice este format dintr-o serie de linii echidistante așezate în infraroșul foarte îndepărtat al spectrului.

Distanța dintre linii permite calcularea constantei B, care fiind legată de momentul de inerție, permite mai departe găsirea valorii momen-

tului de inerție și apoi cunoscînd masa redusă μ, determinarea distanței r între atomi.

2) Molecula ca rotator nerigid

Molecula nu poate fi considerată ca un rotator rigid deoarece nucleele vibrează de-a lungul liniei ce le unesc și deci distanța între nuclee nu este fixă.

Apoi mai acționează asupra nucleelor și forța centrifugă care face și ea ca distanța dintre nuclee să varieze.

Termenul de rotație care prezintă o aproximație mai bună decît cel de la punctul a) este dat de expresia :

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = B\,[1 - u\,J\,(J+1)]\,J\,(J+1) \qquad (9)$$

unde $u \ll 1$. Altfel scris :

$$F(J) = B \cdot J\,(J+1) - DJ^2\,(J+1)^2 \qquad (10)$$

Noua constantă de rotație introdusă D, depinde de frecvența de vibrație a moleculei și $D \ll B$.

O aproximație și mai bună se obține luînd și termenii de ordin superior :

$$F(J) = BJ\,(J+1) - DJ^2\,(J+1)^2 + HJ^3\,(J+1)^3 + \ldots \qquad (11)$$

Întrucît $D \ll B$ și $H \ll D$, ... pentru valorile $J < 6$ nici nu se poate observa corecția introdusă prin considerarea aproximației a doua și a celor de ordin superior.

În figura 3 se pot vedea nivelele energetice ale rotatorului nerigid (cu linii pline).

Pentru comparație s-au trasat cu linii punctate nivelele corespunzătoare rotatorului rigid.

Se observă deci că distanța dintre linii va scădea pe măsură ce J crește. Obținem astfel o bandă de linii.

Dacă $v \neq 0$ o să avem în plus și energia corespunzătoare vibrației și deci pentru fiecare valoare v a numărului cuantic de vibrație o să se obțină cîte o bandă.

Vedem, deci că rotația moleculei are ca urmare apariția benzilor de linii în spectrele moleculare.

Pentru o cît mai clară înțelegere a afirmațiilor de mai sus dăm ca încheiere a lucrării o serie de valori ale ν_r la moleculele de $B^{11}Cl^{35}$, Cl_2^{35} și $J^{127}\,Cl^{35}$, pentru diferite valori ale numărului cuantic de vibrație v (= 0, 1, 3, 4).

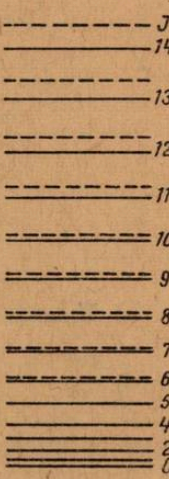


Fig. 3

$B^{11}Cl^{22}$ — ν *rotație*

V / J	0	1	2	3	4
0	1,36114	1,34822	1,33530	1,32238	1,30946
1	2,72228	2,69644	2,67060	2,64476	2,61892
2	4,08342	3,04466	4,00590	3,96714	3,92838
3	5,44456	5,39288	5,34120	5,28952	5,23784
4	6,80570	6,74110	6,67650	6,61190	6,54730

Cl^{22} — ν *rotație*

V / J	0	1	2	3	4
0	0,4859	0,4825	0,4791	0,4757	0,4723
2	0,9718	0,9650	0,9582	0,9514	0,9446
2	1,4577	1,4475	1,4373	1,4271	1,4169
3	1,9436	1,9300	1,9164	1,9028	1,8892
4	2,4295	2,4125	2,3955	2,3785	2,3615

$I^{227}\ 3l^{22}$ — ν *rotație*

V / J	0	1	2	3	4
0	0,227788	0,226716	0,225644	0,224574	0,223502
2	0,455576	0,453432	0,451288	0,449148	0,447004
2	0,683364	0,680148	0,676932	0,673772	0,670506
3	0,911152	0,906864	0,902576	0,898296	0,894008
4	1,138940	1,133580	1,128220	1,122870	1,117510

b) Vibrație

Anterior s-a arătat că moleculele biatomice prezintă un spectru de benzi și că apariția benzilor se datorește mișcării de rotație a moleculei, în jurul axei ce trece prin centrul de masă și este perpendiculară pe linia ce unește nucleele.

Molecula nu execută însă numai o mișcare de rotație, ci și o mișcare de vibrație pe linia care unește nucleele, în jurul poziției de echilibru.

Corespunzător acestei mişcări de vibraţie avem energia de vibraţie a moleculei : E_v. Pentru a vedea care este spectrul de vibraţie al moleculelor biatomice va trebui să stabilim care sînt nivelele energiei de vibraţie şi ce tranziţii pot avea loc.

1. Molecula ca oscilator armonic

Cea mai simplă presupunere cu privire la vibraţia atomilor moleculei biatomice, este aceea că fiecare atom are o simplă mişcare armonică, astfel că deplasarea faţă de poziţia de echilibru este o funcţie de timp. Astfel mişcarea celor doi atomi poate fi uşor redusă la vibraţia armonică a unei singure mase în jurul poziţiei de echilibru — avem deci modelul de „oscilator armonic". În mecanica clasică oscilatorul armonic este definit ca o masă punctiformă care este acţionată de forţa „F" proporţională cu distanţa „x" faţă de poziţia de echilibru şi îndreptată spre poziţia de echilibru :

$$F = -kx = m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} \quad k \text{ fiind factorul de proporţionalitate.} \tag{1}$$

Soluţia ecuaţiei diferenţiale de mai sus este cunoscută. Ea este :

$$X = X_0 \sin(2\pi \nu_v' t + \varphi) \tag{2}$$

unde X_0 reprezintă amplitudinea, iar φ faza oscilaţiilor şi unde frecvenţa de vibraţie ν_v' este dată de relaţia :

$$\nu_v' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{m}} \tag{3}$$

Avînd în vedere că forţa este derivata energiei potenţiale cu semnul minus : $F = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} = -kx$ rezultă imediat pentru energia potenţială a oscilatorului armonic expresia :

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \tag{4}$$

Lin $\nu_v^\circ = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{m}}$ rezultă $K = 4\pi^2 m \nu_v'^2$ şi atunci :

$$V = 2\pi^2 m \nu_v'^2 \cdot X^2 \tag{4'}$$

Curba energiei potenţiale este după cum se vede o parabolă.

Trecînd la atomii care compun molecula vom avea :

a) pentru atomul de masă m_1 : $m_1\frac{\mathrm{d}^2r_1}{\mathrm{d}t^2} = -K(r - r_e)$

b) pentru atomul de masă m_2 : $m_2\frac{\mathrm{d}^2r_2}{\mathrm{d}t^2} = -K(r - r_e)$

unde r_1 şi r_2 sînt distanţele de la cei doi atomi la centrul de greutate şi r este distanţa dintre cei doi atomi , iar r_e este distanţa de echilibru. Ţinînd cont că : $r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}r$ şi $r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}r$ obţinem :

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}t^2} = -K(r - r_e)$$

sau introducînd masa redusă : $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ avem ecuaţia $\mu \frac{d^2(r - r_e)}{dt^2} = -K(r - r_e)$. Introducerea lui r_e sub semnul derivării este permisă, fiind vorba de o constantă. Această ecuaţie este echivalentă cu ecuaţia (1) aşa că :

$$\nu_v' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{5}$$

Acestea sînt valabile din punct de vedere al mecanicii clasice. În mecanica cuantică dacă asumăm energiei potenţiale a celor două nuclee valoarea dată de (4) vom obţine pentru ecuaţia care descrie mişcarea respectivă, forma :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} K x^2 \right) \psi = 0 \tag{6}$$

(h fiind constanta lui Planck) care conduce la următoarele valori ale energiei de vibraţie totală a nucleelor moleculei :

$$E(v) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h \nu_v' \left(v + \frac{1}{2} \right) \tag{7}$$

unde v reprezintă numărul cuantic de vibraţie şi $v = 0, 1, 3, 4, \ldots$

Formula (7) ne dă un şir de nivele echidistante, nivelul cel mai profund fiind cel care corespunde lui $v = 0$, adică :

$$E(0) = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \qquad E(0) \neq 0 \tag{7'}$$

Vedem deci că nivelul nul nu este posibil. Aceasta înseamnă că nucleele din moleculă nu pot fi niciodată în repaus, ele vibrînd întotdeauna, dar cu amplitudini diferite.

Să examinăm acum tranziţiile dintre nivelele de vibraţie. În fig. 4 se dau nivelele de energie şi tranziţiile dintre ele, pentru oscilatorul armonic. Punctat s-a reprezentat energia potenţială. Ca şi la nivelele de rotaţie şi la tranziţiile dintre un nivel de vibraţie şi un alt nivel se impun anumite reguli de selecţie şi anume nu sînt permise decît tranziţiile pentru care :

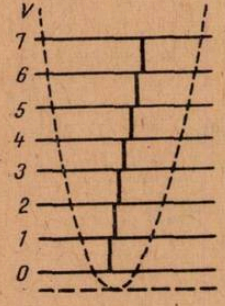


Fig. 4

$$\Delta v = \pm 1 \tag{8}$$

Semnul (−) înseamnă emisie de lumină, iar emnul (+) absorbţie de lumină. Introducem termenul de vibraţie :

$$G(v) = \frac{E(v)}{hc} = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \tag{9}$$

unde : $\omega = \frac{\nu_v'}{c}$ (se exprimă în cm^{-1}). Vom putea scrie acum pentru numărul de undă la emisia sau absorbţia luminii expresia :

$$\tilde{\nu}_v = \frac{E(v')}{hc} - \frac{E(v'')}{hc} = G(v') - G(v'') \tag{10}$$

Dacă $v' - v'' = \Delta v = +1$ rezultă $v' = v'' + 1$ și punînd: $v'' = v$ se obține:

$$\tilde{\nu}_v = G(v+1) - G(v) = \omega\left(v + 1 + \frac{1}{2}\right) - \omega\,(v+1) = \omega$$

Așadar frecvența luminii emise sau absorbite la trecerea de pe un nivel de vibrație pe altul coincide cu frecvența de oscilație proprie a nucleelor:

$$\tilde{\nu}_v = \omega \tag{11}$$

Dacă forțele de interacțiune ale nucleelor, diferă de forțele elastice regula de selecție (8) nu mai este valabilă și devin posibile și tranzițiile pentru care:

$$\Delta v = \pm 2,\ \pm 3,\ \ldots$$

Atunci spectrul de vibrație al moleculei biatomice va fi format din „frecvența fundamentală" ω și armonicele ei 2ω, 3ω, ...

2. Molecula ca oscilator anarmonic

În concordanță cu (4) oscilatorul armonic este caracterizat printr-o curbă de potențial parabolică. Această aproximație este insuficientă în cazul moleculei biatomice, deoarece în cazul unei deplasări mari față de distanța de echilibru, forța $F = -K(r - r_e)$ nu mai rămîne o forță elastică. Dacă nucleele se depărtează mult unul de celălalt, atunci forța „F" ar trebui să tindă spre forța care desface molecula în cei doi atomi care o compun. Dacă nucleele se apropie mult între ele, forța „F" va începe să crească mult mai repede. Din aceste cauze curba potențială reală are o formă parabolică numai în partea ei centrală, ramura din dreapta avînd o pantă mai lină și apropiindu-se asimptotic de valoarea v_0 (constantă), iar ramura din stînga va crește brusc cînd se apropie de axa ordonatelor (vezi fig. 5). Avem așadar o curbă de forma:

$$V = f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3 + \ldots \text{ unde } f \gg g \gg \ldots \tag{12}$$

Rezolvînd ecuația de mișcare se obține final pentru energia de vibrație:

$$E(v) = h\,c\,\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - h\,c\,\omega_e\,x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \ldots \tag{13}$$

și atunci vom avea pentru termenul de vibrație expresia:

$$G(v) = \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e\,x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \ldots \tag{14}$$

$\omega_e\,x_e$ reprezentînd o aproximație de ordin superior a lui ω_e

Pentru a vedea care este spectrul de vibrație, trebuie să vedem ce tranziții pot avea loc. Ne mai fiind vorba de o forță elastică sînt posibile tranzițiile:

$$\Delta v = \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3,\ \ldots$$

și atunci :

$$\tilde{\nu}_v = G(v') - G(v'')$$

Final avem :

$$\tilde{\nu}_v = \omega_e (v' - v'') - \omega_e x_e [(v' + v'^2) - (v'' + v''^2)] \qquad (15)$$

În fig. 5 pot fi observate nivelele energetice pentru oscilatorul anarmonic. După cum rezultă și din (13) în partea de jos a curbei potențiale nivelele

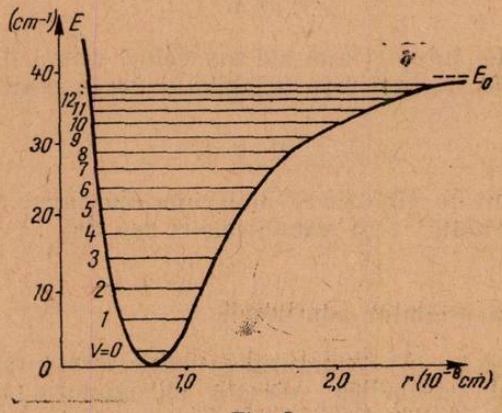


Fig. 5

sînt echidistante, apoi pe măsură ce curba potențială se depărtează de parabolă, nivelele încep, potrivit formulei, să se așeze tot mai aproape, tinzînd spre limita E_0.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Gerhard Herzberg* : Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules. (New-York 1951).

[2] *E. S. Friș* ; *A. V. Timoreva* : Curs de fizică generală, vol. III (București 1965).

[3] *L. D. Landau* ; *E. M. Lifșiț* : Mecanica cuantică (București 1965).

[4] *P. P. Shvangiradze* ; *K. A. Oganezov* ; *B. Ya. Chikhladze* Deplasările izotopice ale benzilor în spectrul electronic de vibrație a cîtorva molecule biatomice. Opt. i Spectr. T VIII, 4, 1960.

NOI ASPECTE ALE STĂRII SUPRACONDUCTOARE. EFECTELE JOSEPHSON

de

C. MOCIUȚCHI și *E. TEREJA*

Univ. „Al. I. Cuza" Iași

Studiind teoretic fenomenul de supraconductibilitate, în anul 1962 B. D. Josephson, pe atunci student al Universității din Cambridge, a prezis că ar fi posibilă trecerea curentului de supraconductibilitate și printr-un strat izolator, care desparte doi supraconductori, dacă grosimea acestui strat este suficient de mică. El a indicat chiar că această trecere

poate lua două forme deosebite, care acum, sînt numite *efectele Josephson*. Prima confirmare experimentală a acestor previziuni a fost făcută în 1963, iar, în următorii cîţiva ani, efectele Josephson au căpătat nenumărate confirmări experimentale.

Importanţa studierii acestor efecte rezidă, nu numai în posibilitatea înţelegerii mai profunde a stării supraconductoare, ci şi în aplicaţiile tehnice deosebite pe care le pot avea la generarea undelor electromagnetice scurte, la măsurarea cîmpurilor magnetice slabe, la confecţionarea etaloanelor de tensiune de mare stabilitate, precum şi la măsurarea cu precizie foarte mare a unor constante fizice fundamentale.

După cum se ştie, fenomenul de supraconductibilitate a fost descoperit, în anul 1911, de către K. Onnes în Olanda. Acesta a constatat că sub o anumită temperatură mercurul pierde brusc rezistenţa sa electrică, respectiv conductivitatea acestuia devine infinită. Caracterul brusc al scăderii rezistivităţii poate fi ilustrat prin următorul exemplu : la punctul de tranziţie, o micşorare a temperaturii cu numai 0,002° face ca rezistivitatea să se micşoreze de 10^6 ori. Pînă acum s-au descoperit cîteva sute de substanţe, care prezintă starea de supraconductibilitate. Printre acestea sînt multe metale pure, unele aliaje (care pot avea sau nu în compoziţia lor metale supraconductoare) şi chiar unii semiconductori. Aparent paradoxal este faptul că proprietăţile supraconductoare sînt caracteristice conductorilor slabi — Zn, Sn — pe cînd la metalele cele mai bune conductoare — Au, Ag, Cu — nu s-au observat asemenea proprietăţi.

Temperatura de tranziţie, T_c, la care se trece din starea normală în cea supraconductoare, este caracteristică pentru substanţa considerată, situîndu-se sub 20° K; din această cauză studiul supraconductibilităţii este dificil, necesitînd tehnici crioscopice deosebite.

Din starea supraconductoare se poate ajunge în starea normală prin creşterea temperaturii peste T_c; se poate distruge starea supraconductoare şi prin aplicarea, la $T < T_c$, a unui cîmp magnetic relativ intens (K. Onnes — 1914); acest cîmp, numit cîmp critic, $\vec{H}_c$, este funcţie de temperatură şi de natura substanţei.

Un fenomen esenţial legat de starea supraconductoare a fost descoperit, în anul 1933, de către W. Meissner şi R. Oxenfeld şi constă în aceea că un cîmp magnetic exterior nu poate pătrunde într-un supraconductor masiv. Chiar dacă răcirea se face în prezenţa cîmpului (deci cîmpul magnetic străbate substanţa nesupraconductoare), odată cu realizarea supraconductibilităţii, cîmpul se retrage spre exterior. Acest fenomen este cunoscut sub denumirea de *efect Meissner*.

Alt aspect deosebit de important privind starea supraconductoare a fost descoperit în 1950 şi constă în influenţa compoziţiei izotopice a substanţei supraconductoare asupra temperaturii critice T_c a acesteia. W. D. Allen şi separat *E.* Maxwell au găsit o relaţie de forma :

$$T_c = \frac{1}{\sqrt{A}},$$

unde A este greutatea atomică a ionilor reţelei cristaline. Descoperirea efectului izotopic indică rolul important al reţelei cristaline în fenomenul de supraconductibilitate, rol de care teoria trebuie să ţină seama.

Încercări de explicare a stării supraconductoare s-au putut face abia după anul 1930, cînd s-a elaborat o teorie cuantică a conductibili-

tăţii electrice a metalelor. Teoria actuală a stării supraconducteoare a fost elaborată, în anul 1957, de către J. Bardeen, L. Cooper şi J. R. Schrieffer, după ce, în anul precedent, L. Cooper arătase că, dacă există o atracţie oricît de slabă între electroni, este posibilă formarea stărilor legate de perechi de particule (efectul Cooper). Potrivit teoriei Bardeen-Cooper-Schrieffer, electronul, care se deplasează în metal, atrage ionii pozitivi din apropiere. Prin această deformare a reţelei, electronul poartă o „trenă" de sarcină pozitivă excedentară, care poate atrage alt electron. Se formează o „pereche Cooper" de electroni legaţi, cu spini de sens contrar, spinul total fiind nul, astfel încît perechea de electroni se supune statisticii cuantice Bose-Einstein. Dar un gaz Bose la O°K posedă proprietăţi de suprafluiditate, care pentru particulele încărcate apare drept supraconductibilitate.

Perechile legate se formează doar în cazul în care atracţia, condiţionată de polarizarea reţelei, este mai mare decît respingerea coulombiană dintre electroni. Pot deci deveni supraconductoare acele metale în care interacţiunea cu reţeaua este mare ; pentru conductorii tipici interacţiunea este mai mică decît pentru cei slabi şi astfel se explică de ce starea supraconductoare nu se observă la cei mai buni conductori.

Energia de legătură a electronilor cuplaţi este foarte mică, fiind anulată de agitaţia termică la numai cîteva $°K$. Aceasta face ca distanţa medie dintre componenţii aceleiaşi perechi să fie de cîteva mii de ori mai mare decît distanţa interionică, avînd ca efect suprapunerea spaţială a perechilor, încît mişcarea unei perechi atrage perturbarea tuturor celorlalte.

Aprofundînd conceptele teoriei Bardeen-Cooper-Schrieffer, Josephson ajunge la concluziile care pot fi rezumate astfel. Dacă trecem curent printr-un supraconductor, căderea de tensiune la capetele acestuia este nulă (fig. 1. a). Dacă supraconductorul este secţionat şi cele două părţi sînt îndepărtate la o distanţă de ordinul centimetrilor, circuitul va fi întrerupt de intervalul izolator dintre ele şi voltmetrul va indica tensiunea bateriei în circuit deschis, curentul fiind nul (fig. 1.b). Dacă se apropie cele două bucăţi pînă la zeci de Å, pot exista două situaţii :

— Este posibil ca prin circuit să treacă un anumit curent fără ca acesta să întîmpine rezistenţă, nici în porţiunile supraconductoare, nici în

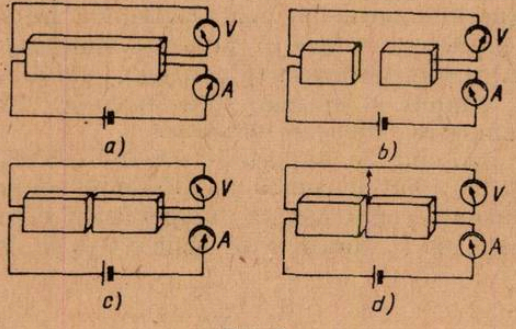


Fig. 1.

intervalul dintre ele şi voltmetrul nu indică nici o cădere de tensiune (fig. 1.c). Acesta este *efectul Josephson staţionar*.

— Se poate ca voltmetrul să indice o oarecare tensiune (mai mică decît cea a bateriei în circuit deschis) şi în acest caz, în intervalul dintre

cele două bucăți supraconductoare sînt emise unde electromagnetice de înaltă frecvență (fig. 1. d). Acesta este efectul *Josephson nestaționar.*

În termenii mecanicii cuantice, pentru ca sistemul de perechi supra-

puse să posede energie minimă, este necesar ca impulsurile $\vec{p}$ ale centrelor de inerție ale perechilor să fie egale între ele și deasemeni fazele, φ, ale undelor asociate perechilor să fie egale; altfel zis, toate perechile trebuie să fie descrise de funcții de undă identice de forma :

$$\psi = \text{const} \cdot e^{i\varphi}. \tag{1}$$

Faza φ depinde de cîmpul electric și magnetic la care sînt supuse perechile

(mai precis de potențialul scalar $\forall$ și de potențialul vector $\vec{A}$ — al cîmpului) prin relația :

$$\Delta\varphi = \frac{e}{\hbar c}\left[\int \vec{A}\cdot d\vec{l} - \int \forall\, dt\right], \tag{2}$$

unde Δ este operatorul Laplace, e- sarcina electronului, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, unde h este constanta lui Planck, c- viteza luminii în vid.

Energia perechilor supuse unei diferențe de potențial $\forall$ este :

$$E = 2e\forall = \hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t} \text{ și } \omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{\partial\varphi}{\partial t}. \tag{3}$$

În acest caz faza depinde de timp după relația :

$$\varphi = \varphi_0 + \omega t. \tag{4}$$

Dacă se aplică și un cîmp magnetic $\vec{H}$, faza devine

$$\varphi = \varphi_0 + \omega t - Kx, \tag{5}$$

adică depinde și de coordonata spațială x; aici K este

$$K = \frac{2ed}{\hbar c} H$$

și d este o lungime ce depinde de distanța dintre cele două bucăți supraconductoare.

În cazul din fig. 1.a, faza perechilor este aceeași în tot volumul supraconductorului și perechile se mișcă liber prin acesta. Pentru fig. 1.b, bucățile fiind distanțate suficient, corespondența de fază dintre cele două regiuni supraconductoare nu mai este posibilă și circuitul este deschis. Pentru distanțe de zeci de Å, perechile pot străbate intervalul respectiv (pasajul Josephson) prin efect tunel. În acest caz, energia fiecăreia dintre regiunile supraconductoare va fi minimă și determinată complet de diferența de fază dintre ele.

Josepshon arată că probabilitatea de trecere prin efect tunel depinde de faza undei asociate, iar intensitatea I a curentului, ce trece prin pasaj, este proporțională cu sinusul diferenței de fază, adică :

$$I = I_0 \sin \varphi. \tag{6}$$

Dacă supraconductorului i se aplică o diferență de potențial $\forall$, energia perechii de electroni de la un capăt al circuitului va fi mai mare

cu valoarea $2e\,\forall$ decît a perechii de la celălalt capăt și astfel între cele două capete apare o diferență de fază dată de relația (4).

Datorită curentului care se stabilește în supraconductor, diferența de potențial se anulează rapid (în 10^{-10} sec.) și faza rămîne apoi constantă în timp, iar curentul Josephson va fi un curent continuu constant (efect staționar).

Dacă însă bateria furnizează un curent, care depășește valoarea maximă a curentului continuu Josephson, tensiunea nu se va mai anula pe pasaj, ci va ajunge la o valoare $\forall'$ dată de diferența dintre tensiunea bateriei în circuit deschis și tensiunea compensată de curent. În acest caz se va menține permanent o diferență de potențial $\forall'$ între cele două regiuni supraconductoare, ducînd la un regim nestaționar, cu faza

$$\varphi = \varphi_0 + \omega t, \text{ unde } \omega = 2e\forall' \tag{7}$$

și

$$I = I_0 \sin(\varphi_0 + \omega t). \tag{8}$$

Deci curentul va oscila în timp cu frecvența

$$\nu = \frac{2e\forall'}{h}. \tag{9}$$

Raportul $2e/h$ are valoarea de 483,6 MHz/μV și cum valorile obișnuite ale tensiunii pe pasaj sînt de ordinul microvolților pînă la milivolți, frecvența curentului Josephson se situează în domeniul microundelor sau în infraroșul îndepărtat. Întrucît variațiile curentului sînt însoțite de radiații electromagnetice, pasajul Josephson va fi sediul de emisie al radiației electromagnetice de înaltă frecvență (efectul Josephson nestaționar).

Pentru a vedea efectul cîmpului magnetic asupra pasajului supraconductor, se aplică un cîmp magnetic uniform și constant, ca în fig. 2.

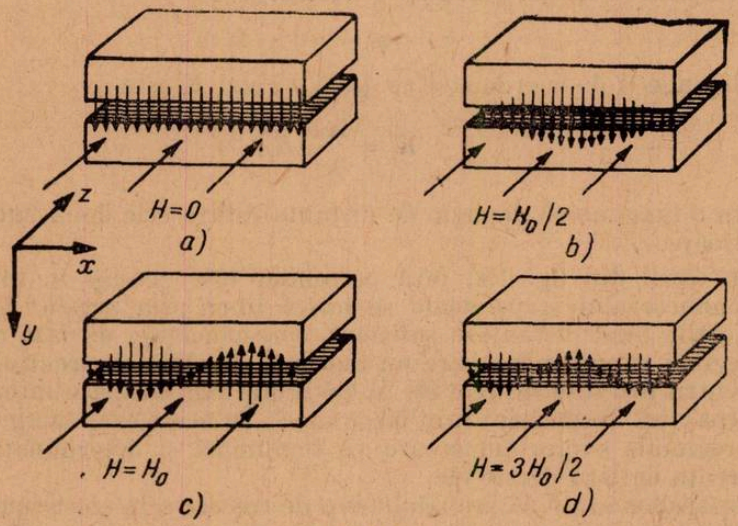


Fig. 2.

Conform lui (5) faza variază uniform cu distanța pe direcția x normală atît la direcția lui $\vec{H}$ cît și la direcția de deplasare a electronilor. Faza fiind :

$$\varphi = \varphi_0 - kx,$$

curentul va depinde, în acest caz, de valoarea cîmpului magnetic aplicat, adică :

$$I = I_0 \sin(\varphi_0 - kx).$$

În cazul din fig. 2. a, cîmpul magnetic este nul și curentul Josephson are o anumită valoare I_0. În 2. b, valoarea cîmpului este $H_0/2$, încît pasajului îi revine o semiundă pentru diferența de fază și un curent mai

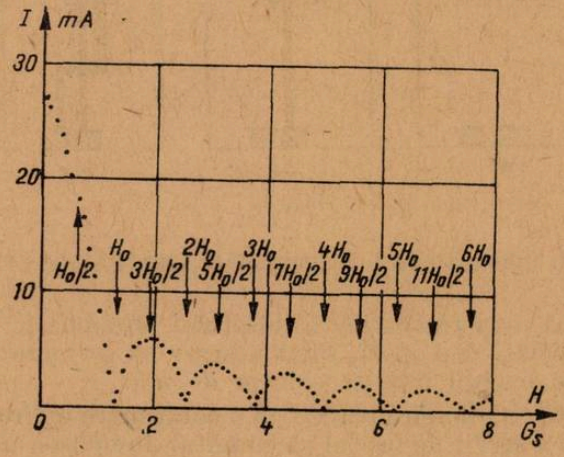


Fig. 3.

mic decît I_0. În cazul 2. c, valoarea cîmpului este H_0 și pasajul corespunde unei unde întregi, deci unui curent total nul. În cazul 2.d, la un cîmp $3\,H_0/2$, în pasaj încap trei semiunde și curentul va fi diferit de zero dar mai mic decît în cazul 2.b. Dacă am acționa cu $H = 2H_0$, am obține o a doua anulare a curentului, ș.a.m.d., încît graficul $I = f(H)$ se obține de forma dată în figura 3.

Putem acum rezuma acțiunile cîmpului electric și magnetic asupra pasajului, spunînd că curentul Josephson capătă o periodicitate în timp, frecvența depinzînd de tensiunea aplicată pasajului și o periodicitate în spațiu, determinată de cîmpul magnetic aplicat.

Acestea au fost concluziile teoretice ale lui Josephson. Pentru verificarea lor era necesar să se realizeze practic un pasaj de cîțiva Å grosime și să se verifice comportarea lui în cîmp magnetic, precum și dependența curentului de tensiunea aplicată. Realizarea experimentală a unui sistem echivalent celui propus de Josephson aparține lui J. Jawer și J. S. Fischer. Pe o plăcuță de sticlă se depun 4 electrozi prin condensarea vaporilor de metal, pe un șablon, în vid (fig. 4.a). Se unește o pereche de electrozi printr-o fîșie îngustă de supraconductor, tot prin depunere în vid (fig. 4.b). Fîșia are în general lățimea de un mm și grosimea de 2000 Å. După aceasta, în incinta vidată se introduce o doză controlată de aer sau oxigen pur, obținîndu-se astfel o peliculă foarte fină de oxid, de cca. 10 Å grosime. În sfîrșit, peste stratul de oxid se depune a doua fîșie supraconductoare, perpendicular pe fîșia inferioară (fig. 4.c.), această fîșie fiind în contact cu a doua pereche de electrozi. Conductorii pentru măsurarea curentului și a diferenței de potențial se sudează la cele două perechi de electrozi.

Prima dovadă experimentală concludentă a efectului Josepshon staţionar a fost făcută de J. Rowell, care, în anul 1963, a descoperit trecerea curentului prin pasaj fără rezistenţă şi a studiat dependenţa curentului Josepshon de cîmpul magnetic aplicat, găsind-o de forma din fig. 3. El a găsit că curentul Josepshon prezintă o dependenţă periodică de cîmpul magnetic pentru valori extrem de mici ale cîmpului. De aici

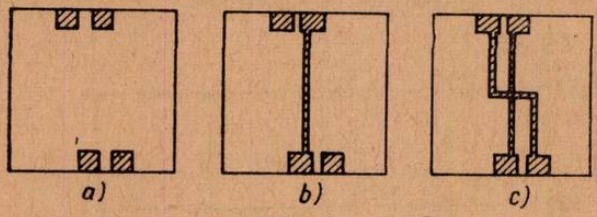


Fig. 4.

posibilitatea de a măsura cîmpuri magnetice foarte slabe prin efect Josephson staţionar.

Confirmarea experimentală a efectului Josephson nestaţionar a întîmpinat dificultăţi mai mari, fiind necesar să se lucreze în domeniul microundelor, cu energii radiate extrem de mici.

În anul 1963, S. Shapiro realizează o confirmare indirectă a efectului nestaţionar. El s-a servit de faptul că curentul Josephson nestaţionar este modulat după frecvenţă — (care depinde de tensiunea din pasaj). Deci dacă pasajul va fi dispus într-un cîmp de microunde, se va realiza — pentru anumite valori ale tensiunii aplicate — rezonanţa între frecvenţa cîmpului aplicat şi frecvenţa proprie din pasaj. Se arată că, la această corespondenţă între tensiunea din pasaj şi frecvenţa cîmpului aplicat, prin sistem va trece un curent constant. Graficul curentului funcţie de tensiune, (cînd pasajul este dispus în cîmp de microunde), va prezenta o creştere „în scară", fiecare treaptă corespunzînd rezonanţei oscilaţiilor electromagnetice în pasaj ca în fig. 5.

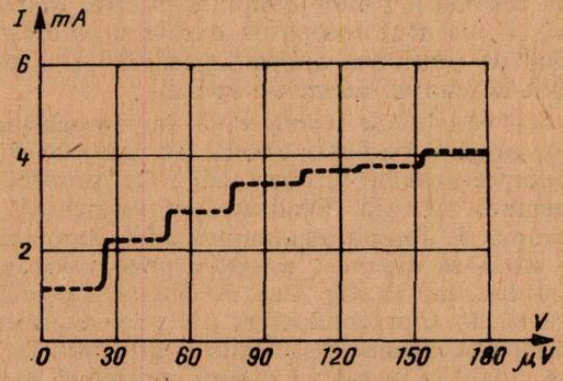


Fig. 5.

Valorile V_1, V_2, V_3 etc. ale tensiunilor din grafic, introduse în formula (9) a frecvenţelor Josephson, adică

$$\nu = 2e\forall'/h,$$

dau valori care sînt multipli ai frecvenței cîmpului exterior aplicat. Avem deci rezonanță între cîmpul de microunde exterior și cîmpul propriu al efectului nestaționar.

— O altă confirmare indirectă o obțin R. E. Eck, D. J. Scalapino și B. N. Taylor. Ei au arătat că o caracteristică voltamperică „în scară" a pasajului Josephson se obține și în absența cîmpului exterior de microunde. În acest caz, pasajul joacă rolul unui rezonator electromagnetic. Dimensiunile pasajului determină o frecvență proprie a acestuia. Un cîmp electromagnetic relativ intens poate apare în pasaj numai în cazul în care frecvența sursei, $\nu = 2\,e\forall'/h$, va corespunde frecvenței de rezonanță sau unui multiplu al ei. De aici rezultă dependența „în scară" a curentului Josephson în funcție de tensiunea aplicată.

— O confirmare directă a efectului nestaționar o obțin în 1965 D. N. Langenberg, D. J. Scalapino și B. N. Taylor, care măsoară direct radiația electromagnetică din pasaj. Ei construiesc un pasaj cu frecvența proprie de 10^{10} Hz, care corespunde la tensiunea de 20 microvolți. Acest pasaj era dispus într-un ghid de unde electromagnetice de secțiune dreptunghiulară iar ghidul cu pasajul erau introduse într-un vas Dewar răcit pînă la $2°K$. Tot în vasul Dewar erau dispuse și două bobine pentru realizarea cîmpului magnetic. Toată instalația era protejată de un ecran magnetic. Radiația care lua naștere în pasaj ieșea din vasul Dewar prin ghidul de unde și ajungea într-un sistem electronic care putea detecta radiații de foarte mică energie. Cum a prevăzut și Josephson, radiația este coerentă (are aceeași fază) și monocromatică. Frecvența radiației la o anumită tensiune pe pasaj era, cu precizie mai bună de 1%, egală cu valoarea $2\,e/h$. Deci relația fundamentală (9) între tensiune și frecvență se verifică experimental. Rezultate asemănătoare s-au obținut apoi și de alți cercetători, printre care și un grup din R.S.S. Ucraineană.

Obținerea radiației prin efect Josepshon nestaționar deschide posibilități largi în studiul acestui fenomen, dînd un instrument sensibil pentru studiul aprofundat al stării supraconductoare. Dacă după mai multe verificări, relația între tensiune și frecvență se dovedește valabilă, există posibilitatea determinării raportului constantelor fundamentale e/h cu o precizie mult superioară celei actuale. Acest fenomen permite folosirea unui efect cuantic, extins la scară macroscopică, pentru determinarea unor constante fizice fundamentale. De asemeni, se întrevăd și aplicații tehnice ale efectului nestaționar. Pasajul Josephson poate servi drept sursă de radiații monocromatice coerente, de mică energie, cu lungimi de undă milimetrice. Posibilitatea controlării fazei perechilor de electroni din supraconductori oferă perspectivă înțelegerii mai profunde a stării supraconductoare și a altor fenomene fizice.

BIBLIOGRAFIE

1. *A. A. Абрикосов* — Вестник А. Н. СССР нр 4 (1958)
2. *B. D. Josephson* — Rev. Mod. Phys. 36, nr. 1, (1964.
3. *D. N. Langenberg, D. J. Scalapino, B. N. Taylor*, R. E. Eck — Phys. Rev. Letters, 15, nr. 7, 294 (1965).
4. *Sidney Shapiro* — Phys. Rev. Letters, 11, nr. 2, 80, (1963).
5. *B. D. Josephson* — Phys. Letters, 1, nr. 7, 251, (1962).
6. *J. M. Rowell* — Phys. Rev. Letters, 11, nr. 5, (1963).
7. *R. E. Eck, D. J. Scalapino, B. N. Taylor* — Phys. Rev. Letters, 13, nr. 1, 15 (1964).
8. *D. N. Langenberg, D. J. Scalapino, B. N. Taylor.* Sci American 214, nr. 5,30 (1966) — tradus și în Y.Ф.H., 91, nr. 2, 317 (1967).
9. *И. М. Дмитренко* — „Квантовые эффекты в сверхпроводимости" — Изд знание —Москва 1968

FUNCȚII CARACTERISTICE ÎN TERMODINAMICĂ

de *de Lect. univ. dr. COSMA C. TUDOSE. GALAȚI*

1. Considerații generale

Soluționarea diferitelor probleme concrete de termodinamică, poate fi făcută prin analiza unui ciclu fictiv care să corespundă cu realitatea, cu condiția ca acest ciclu să nu contrazică primul și cel de al doilea principiu al termodinamicii. Această metodă conduce la rezultate juste, dar aplicarea ei este greoaie. Greutatea constă că nu întodeauna este ușor de construit ciclul necesar pentru fiecare caz concret.

De aceea, în locul metodei amintite se folosește o metodă analitică, numită *metoda funcțiilor caracteristice sau a potențialelor termodinamice.*

Metoda funcțiilor caracteristice a fost creată de Gibbs și se bazează pe relația fundamentală a termodinamicii, scrisă sub forma :

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \mathrm{dL} \tag{1.1}$$

Funcția de stare a unui sistem termodinamic, numită și funcție caracteristică, are următoarele proprietăți :

a) Derivatele parțiale ale funcției în raport cu unele variabile independente, dau celelalte variabile termodinamice ale sistemului.

b) În transformările reversibile, descreșterea funcției este egală cu lucrul mecanic util efectuat de sistem (adică, cu lucrul mecanic total minus lucrul mecanic de variație al volumului).

c) Condițiile de echilibru ale sistemului termodinamic sînt date de către valorile extremale ale funcțiilor caracteristice corespunzătoare pentru care variabilele de stare rămîn constante.

Deoarece starea unui sistem poate fi caracterizată prin una din variabilele de ordin mecanic (presiunea sau volumul) și de ordin termic (temperatura sau entropia), rezultă că fiecărei combinații de cîte două din cele patru variabile independente, îi corespunde cîte o funcție caracteristică.

În felul acesta se definesc patru funcții caracteristice : energia internă $U(S,V)$, entalpia $C(S,p)$, energia liberă $F(V,T)$ și entalpia liberă $\Phi(p,T)$. Variabilele corespunzătoare fiecărei funcții se pot fixa cu ajutorul schemei de mai jos, unde fiecărei funcții îi corespund variabile așezate de o parte și de alta a funcției.

S	U	V
G		F
p	Φ	T

2. Energia internă

a) *Energia totală și energia internă a unui sistem.*

Legea transformării și conservării energiei arată că orice sistem termodinamic în orice stare s-ar găsi, are o anumită energie totală E.

Această energie este formată din energia cinetică de mișcare E_{cin}, a sistemului ca un întreg, energia potențială E_{pot} datorită interacțiunii dintre sistem și mediul înconjurător în care se află un cîmp de forțe exte-

rioare și *energia internă* U care depinde numai de condițiile interioare ale sistemului sau corpului considerat :

$$E = E_{cin} + E_{pot} + U$$

Cum în termodinamică nu se studiază mișcarea sistemului ca un întreg și nici variația energiei sale potențiale la o asemenea mișcare, rezultă că se consideră drept energie a sistemului, energia sa internă, adică $E = U$.

În cazul în care un sistem suferă o transformare de la starea 1 la starea 2, de exemplu primește de la mediul înconjurător căldură și efectuează lucru mecanic, are loc o variație a energiei interne a sistemului dată de primul principiu al termodinamicii :

$$U_2 - U_1 = Q - L \tag{2.1}$$

sau infinitezimal :

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - \mathrm{d}L \tag{2.1'}$$

Pentru a calcula valoarea energiei interne, se integrează ultima ecuație. Rezultă :

$$U = \int (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L) + U_0 \tag{2.2}$$

adică energia internă a sistemului se determină cu aproximația unei constante aditive U_0. Această constantă de integrare reprezintă energia de zero U_0 și nu poate fi determinată prin metodele obișnuite ale termodinamicii.

b) Interpretarea fizică a energiei interne.

Energia internă a unui sistem termodinamic, format din N molecule identice, va fi egală cu suma dintre energia cinetică U_{cin} a tuturor celor N molecule ale corpului, energia potențială U_{pot} de acțiune reciprocă a moleculelor și energia de zero U_0 :

$$U = U_{cin} + U_{pot} + U_0 \tag{2.3}$$

Avînd în vedere natura mișcărilor posibile ale moleculelor, se poate deosebi energia cinetică datorată mișcării de translație, mișcării de rotație și mișcării oscilatorii :

$$U_{cin.} = U_{cin.tr.} + U_{cin.rot.} + U_{osc.}$$

Energia potențială U_{pot} de interacțiune se poate determina separînd moleculele două cîte două și însumînd energiile potențiale ale tuturor perechilor de molecule :

$$U_{pot} = \sum_{1}^{N} u_{pot.i-j}$$

Valoarea lui U_{pot} depinde de distanță și tinde repede la zero atunci cînd distanța dintre molecule crește.

Constanta de integrare U_0 din ecuația (2.) a primit denumirea de *energia de zero*, deoarece reprezintă valoarea energiei interne la temperatura de $0°K$, adică :

$$\lim_{T \to 0} U = U_0 = u_0 N \tag{2.4}$$

Într-adevăr, pentru $T = 0°K$, mișcarea moleculelor și atomilor încetează, rămînînd totuși o mișcare în interiorul atomilor, de exemplu, mișcarea electronilor. O asemenea mișcare nu depinde de temperatură. Cercetări și teorii mai recente, interpretează energia de zero, drept energia de legătură chimică și de mișcare vibratorie a atomilor.

c) Energia internă ca funcție caracteristică.

Potrivit principiului al doilea al termodinamicii, se poate scrie :

$$\mathrm{d}Q = T\,\mathrm{d}S \tag{2.5}$$

Pentru cazul particular, cînd lucrul mecanic se efectuează la dilatarea corpului, ecuația (2.1') se scrie :

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \tag{2.6}$$

care nu este altceva decît relația fundamentală a termodinamicii.

Din expresia diferențialei energiei interne, se observă că aceasta este funcție de doi parametri independenți, entropia S și volumul V.

Ținînd seama că $U = U\,(S,V)$ rezultă :

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V \tag{2.7}$$

Identificînd termenii ultimei ecuații cu cei ai ecuației (2.6) se obține :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \text{ și } p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

adică, dacă se cunoaște expresia analitică a lui U se poate determina temperatura și presiunea sistemului considerat, prin derivarea funcției $U\,(S,V)$.

Să presupunem că sistemul termodinamic care se transformă este un sistem complex și că în afara forțelor de presiune externă, asupra lui mai acționează și alte forțe de altă natură (electrice sau magnetice).

Să notăm cu $p\,\mathrm{d}V$ lucrul mecanic efectuat împotriva forțelor de presiune externă și cu $\mathrm{d}L$ lucrul mecanic total, efectuat împotriva tuturor forțelor.

$$\mathrm{d}L = \mathrm{d}\,L_{util} + p\,\mathrm{d}V \tag{2.8}$$

unde dL_{util} este lucrul mecanic util produs de sistem.

Rezolvînd ecuația (1.1) și (2.5) pentru procesele reversibile izentropice și izocore (S, V = const), se obține :

$$\mathrm{d}\,U = -\,\mathrm{d}\,L_{util}$$

sau

$$L_{util} = -\,\Delta U \tag{2.9}$$

Din ecuațiile (2.8) și (2.9) rezultă că în orice transformare reversibilă izentropică și izocoră, descreșterea energiei interne este egală cu lucrul mecanic total, minus lucrul mecanic folosit la învingerea presiunii externe, sau altfel spus, descreșterea energiei interne în procesul amintit, este egală cu lucrul mecanic util (produs de sistem)

Avînd în vedere inegalitatea lui Clausius :

$$dS \geqslant \frac{dQ}{T} \tag{2.10}$$

se poate scrie cel de al doilea principiu al termodinamicii pentru orice fel de proces (real sau ideal) sub forma :

$$dU \leqslant T\,dS - p\,dV \tag{2.11}$$

care reprezintă o formă mai generală a ecuației (2—6). Semnul „egal" se referă la transformările reversibile, iar semnul „mai mic" la transformările ireversibile.

Sistemul termodinamic considerat este în echilibru, atunci cînd variabilele sale de stare rămîn constante. Pentru S,V = const, rezultă din (2.11) :

$$dU \leqslant 0 \tag{2.12}$$

Inegalitatea (2.12) definește condiția de echilibru. Pentru procesele reversibile ale sistemului, sub entropie și volum constant, este necesar ca variația energiei interne să fie nulă, iar pentru procesele irevesibile (reale), variația ei să fie mai mică decît zero.

3. Entalpia.

a) *Definirea entalpiei*

Pentru studiul sistemelor termodinamice și a funcționării mașinilor termice, s-a dovedit util ca în locul volumului ca variabilă independentă, să se ia presiunea.

În acest scop, să transformăm ecuația (2.1') care exprimă primul principiu al termodinamicii. Din ecuația (2.1) se obține :

$$dQ = dU + p\,dV \tag{3.1}$$

Adăugînd și scăzînd termenul V dp în partea dreaptă a ecuației (3.1) se obține :

$$dQ = d(U + pV) - V\,dp \tag{3.2}$$

Să introducem notația :

$$G = U + pV \tag{3.3}$$

Deoarece energia internă U și presiunea p sînt funcții de stare, rezultă din ultima relație că G este o funcție de stare Această mărime poartă denumirea de *entalpie* sau *funcția termică a lui Gibbs.*

Ca și energia internă U și entalpia G se determină cu aproximația unei constante aditive.

b) *Interpretarea fizică a entalpiei.*

Pentru a arăta semnificația fizică a entalpiei, ne folosim de următorul exemplu : Să considerăm un cilindru cu piston în interiorul căruia se găsește un gaz (fig. 1). O greutate $F = p\,s$, echilibrează presiunea p care acționează asupra suprafeței s a pistonului.

Vom considera gazul din cilindru și pistonul cu greutatea F ca un singur sistem, numit sistem lărgit. Energia totală E a unui astfel de

sistem este egală cu suma dintre energia internă U a gazului și energia potențială a pistonului.

$$E = U + F \cdot h = U + p\, s\, h = U + pV = G$$

Termenul pV poartă numele de energie potențială de presiune. Se observă că entalpia G este egală cu energia sistemului lărgit sau altfel spus, entalpia este egală cu suma dintre energia internă a sistemului și energia potențială de presiune.

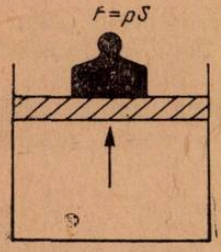


Fig. 1.

c) *Entalpia ca funcție caracteristică.*

Avînd în vedere ecuațiile (3.2), (3.3) și (2.5), se obține :

$$\mathrm{d}G = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p \tag{3.4}$$

ecuație care ne arată că entalpia G este funcție de entropia S și presiunea p, adică $G=G(S,p)$. Prin diferențiere :

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_p \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S \mathrm{d}p \tag{3.5}$$

care prin comparație cu (3.4), dă :

$$T = \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_p \text{ și } V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S$$

Ultimile ecuații arată că derivatele parțiale ale entalpiei G în raport cu variabilele date, determină celelalte două variabile ale sistemului, temperatura T și volumul V.

Avînd în vedere ecuația (2.8), diferențiala lui (3.3) și ecuația (1.1) pentru procesele reversibile isentropice și izobare se obține ;

$$L_{util} = -\Delta G \tag{3.6}$$

Ecuația (3.6) arată că pentru procesul amintit scăderea entalpiei este egală cu lucrul mecanic util produs de sistem.

Ca și în cazul energiei interne, sistemul va rămîne în echilibru, atunci cînd variabilele de stare rămîn constante. Pentru S,p = const. rezultă din (3.4) scrisă sub forma generală (se are în vedere (2.10)).

$$\mathrm{d}G \leqslant 0 \tag{3.7}$$

Ecuația (3.7) definește condiția de echilibru a unui sistem termodinamic atît pentru un proces reversibil isentropic și izobar cît și pentru un proces ireversibil.

4. Energia liberă.

a) *Definirea energiei libere.*

Cele două funcții caracteristice, energia internă U și entalpia G despre care am vorbit mai sus, se folosesc în general pentru studierea proceselor adiabatice.

Pentru procesele izotermice se folosesc alte două funcții caracteristice : *energia liberă* F *și entalpia liberă* Φ. Aceste două funcții depind de variabile care pot fi măsurate direct și din această cauză au o mare aplicație în practică.

Presupunem că sistemul de studiat trece de la starea 1 la starea 2, printr-o transformare reversibilă. În acest proces, sistemul primește căldura Q pe baza căreia efectuează lucrul mecanic L. În baza relațiilor (2.1) și (2.5) se poate scrie :

$$U_2 - U_1 = Q - L \quad \text{și} \quad \frac{Q}{T} = S_2 - S_1$$

De aici :

$$L = Q - (U_2 - U_1) = TS_2 - TS_1 - (U_2 - U_1)$$

$$L = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

notăm cu :

$$F = U - TS \tag{4.1}$$

o nouă funcție caracteristică, numită energia liberă.

Din ecuația (4.1) se observă că energia liberă este funcție de energia internă U și entropia S. Cum acestea se determină cu aproximația unor constante de integrare rezultă că energia liberă F se va determina cu aproximația unei funcții arbitrare de temperatură egală cu $U_0 - S_0T$.

b) *Interpretarea fizică a energiei libere.*

Vom stabili mai întîi, în formă generală, legătura dintre energia liberă și lucrul mecanic efectuat de sistem. Pentru aceasta să admitem că în sistemul B, izolat adiabatic, există un alt sistem adiabatic (fig. 2). Notăm cu T temperaturile lor. În interiorul acestor sisteme pot avea loc diferite procese izotermice .

Dacă notăm cu $\mathrm{d}U$ variația energiei interne a corpului A și cu $\mathrm{d}U'$ variația energiei interne a corpului exterior — mediul B — atunci în baza legii de conservare a energiei pentru sistemele deschise :

$$\mathrm{d}U + \mathrm{d}U' = 0 \tag{4.2}$$

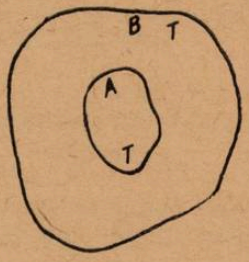


Fig. 2

În baza principiului al doilea al termodinamicii :

$$\mathrm{d}S + \mathrm{d}S' \geqslant 0 \tag{4.3}$$

unde $\mathrm{d}S$, $\mathrm{d}S'$ sînt variațiile de entropie ale corpului A și respectiv ale mediului B.

Presupunem că subsistemul A execută un lucru mecanic asupra corpurilor care se găsesc în mediul exterior B. În acest caz conform primului principiu definim variația energiei interne a mediului B, astfel :

$$\mathrm{d}U' = T\mathrm{d}S' + \mathrm{d}L' \tag{4.4}$$

Din ecuațiile (4.2) și (4.4) se obține :

$$-\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S' + \mathrm{d}L' \tag{4.5}$$

de unde

$$\mathrm{d}S' = -\frac{-\mathrm{d}U - \mathrm{d}L'}{T} \tag{4.6}$$

sau avînd în vedere (4.3) :

$$\mathrm{d}S - \frac{\mathrm{d}U + \mathrm{d}L'}{T} \geqslant 0 \tag{4.7}$$

De aici printr-o serie de transformări simple, pentru $T = \text{const}$, se obține :

$$\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S \leqslant -\mathrm{d}L'$$

$$\mathrm{d}(U - TS) \leqslant -\mathrm{d}L'$$

sau în baza lui (3.1) avem :

$$\mathrm{d}F \leqslant -\mathrm{d}L' \tag{4.8}$$

Relația (4.8) permite să se stabilească sensul fizic al noțiunii de energie liberă. Pentru procesele reversibile, ecuația (4.8) se crie :

$$-\mathrm{d}F = \mathrm{d}L' \tag{4.9}$$

adică variația energiei libere a sistemului este egală cu lucrul mecanic efectuat de sistem

Din ecuația (4.1) scrisă pentru procesele izotermice se obține :

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S \tag{4.10}$$

Analiza ecuațiilor (4.9) și (4.10) arată că energia liberă a sistemului reprezintă acea parte din energia sa totală, care poate fi transformată în lucru mecanic într-un proces izotermic. Ea a mai primit denumirea de energie utilizabilă.

În acest fel, energia internă U a sistemului, poate fi scrisă ca fiind suma a doi termeni :

$$U = F + TS$$

Termenul TS numit și energia legată, reprezintă acea parte din energia internă care nu poate fi transformată — la temperatură dată în lucru mecanic și apare sub forma de căldură.

Prin diferențiere ecuația (4.1) devine :

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \tag{4.11}$$

sau ținînd seama de ecuația (2.6), se obține :

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \tag{4.12}$$

care spune că energia liberă este funcție de temperatura T și volumul V. Exprimînd energia liberă în funcție de temperatură și volum adică $F(T,V)$, se poate scrie :

$$\mathrm{d}F = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{4.13}$$

care prin comparație cu (4.12) arată că :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{4.14}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{4.15}$$

Ecuațiile (4.14) și (4.15) arată că parametrii caracteristici pentru starea unui sistem se pot determina în mod univoc prin simpla derivare parțială a energiei libere în raport cu mărimile admise drept variabile independente.

Folosind ecuațiile (4.1) și (4.14) se obține o relație care leagă energia internă de energia liberă.

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{4.16}$$

și care reprezintă *prima ecuație a lui Gibbs — Helmholtz* sub V = const sau sub lucru mecanic nul.

5. Entalpia liberă

a) *Definirea entalpiei libere.*

În procesele termodinamice izoterm-izobare se folosește o nouă funcție caracteristică numită *entalpia liberă* sau *funcția lui Gibbs* notată cu Φ. —

Ea se introduce cu ajutorul energiei libere F și este funcție de presiunea p și temperatura T. Entalpia liberă este legată de energia liberă la fel cum entalpia este legată de energia internă.

Avînd în vedere cele spuse mai sus, entalpia liberă are următoarea expresie :

$$\Phi = F + pV = U - TS + pV = G - TS \tag{5.1}$$

unde am ținut seama de ecuațiile (4.1) și (3.3).

Dacă în expresia de mai sus, mărimea pV se consideră ca fiind energia exterioară, și entalpia $G = U + pV$, ca fiind energia totală a sistemului, atunci entalpia liberă Φ poate fi definită ca fiind egală cu entalpia totală, G, din care se scade energia legată TS.

Făcînd o paralelă între această ultimă afirmație și ecuația (4.1) reiese și mai clar simetria care există între entalpia liberă și energia liberă.

b) *Entalpia liberă ca funcție caracteristică.*

Din diferențierea ecuației de definiție (5.1) se obține :

$$\mathrm{d}\Phi = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{5.2}$$

sau avînd în vedere ecuația (2.6) se obține :

$$\mathrm{d}\Phi = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p \tag{5.3}$$

care arată că entalpia liberă Φ este funcție de temperatura T și presiunea p.

În ecuațiile (5.2) și (5.3) am considerat pentru simplitate că asupra sistemului acționează numai forțele de presiune externă și am neglijat lucrul mecanic datorat forțelor nemecanice.

Deoarece Φ caracterizează starea sistemului, d Φ este o diferențială totală exactă și se poate scrie :

$$\mathrm{d}\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{5.4}$$

care prin comparație cu (5.3) dă :

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p \tag{5.5}$$

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T \tag{5.6}$$

Ultimile două relații arată că derivatele parțiale ale funcției lui Gibbs în raport cu variabilele independente date, determină și celelalte variabilele ale sistemului.

Să considerăm acum că asupra sistemului mai acționează în afara forțelor de presiune externă și alte forțe nemecanice, conform cu ecuația (2.8).

Ținînd seama de (2.8) în (5.3) trebuie introdus un termen suplimentar care să reprezinte lucrul mecanic total.

Pentru acesta ne folosim de ecuațiile (1.1) și (2.10) în care L reprezintă lucrul mecanic total dat de (2.8). Vom putea scrie :

$$\mathrm{d}S \geqslant \frac{\mathrm{d}Q}{T}; \quad \mathrm{d}S \geqslant \frac{\mathrm{d}\,U + \mathrm{d}L}{T} \quad \text{sau } T\,\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}\,U + \mathrm{d}L_{\text{util}} + p\mathrm{d}V$$

de unde

$$\mathrm{d}\,U - T\,\mathrm{d}S + p\mathrm{d}V \leqslant \mathrm{d}\,L_{\text{util}} \tag{5.7}$$

Ecuația (5.2) scrisă pentru un proces izoterm-izobar are forma :

$$\mathrm{d}\Phi = \mathrm{d}\,U - T\,\mathrm{d}S + p\,\mathrm{d}V$$

adică (5.7) devine :

$$-\,\mathrm{d}\Phi \leqslant \mathrm{d}\,L_{\text{util}} \tag{5.8}$$

Relația (5.8) arată că în procesele reversibile izoterm izobare ale unui sistem, descreșterea entalpiei libere este egală cu lucrul mecanic util produs de sistem ; pentru procesele ireversibile, descreșterea entalpiei libere este mai mică decît lucrul mecanic util.

În cazul cel mai frecvent, al reacțiilor chimice curente, se exclude orice alt lucru mecanic în afara lucrului de volum și ecuația (5.8) devine :

$$\mathrm{d}\,\Phi \leqslant 0 \tag{5.9}$$

unde semnele „egal" și „mai mic" au semificația arătată mai sus.

Din ecuațiile (5.3) și (5.9), rezultă că sistemul rămîne în echilibru atunci cînd parametrii p și T rămîn constanți, adică atunci cînd $d\Phi = 0$.

O ecuație asemănătoare cu (4.16) de la energia liberă se poate obține și pentru entalpia liberă. Pentru aceasta se introduce valoarea entalpiei dată de (5.5) în ecuația (5.1), obținîndu-se :

$$\Phi = G + T\left(\frac{\partial\,\Phi}{\partial\,T}\right)_p \tag{5.10}$$

care reprezintă cea de a *doua ecuație a lui Gibbs — Helmholtz*, valabilă pentru transformările izobar — izoterme.

(urmare în nr. viitor)

I.P.L.—c. 3286

43 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista
DE
FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VI

6

IUNIE 1969

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR, 23, SECTOR 7, BUCUREȘTI—46, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

DRAGOȘ BLANARIU Univ. Al. I. Cuza, Iași

Radiația cosmică la adîncimi mari sub pămînt 201

Recenzie : lucrări practice de fizică, ... 206

Cristina Mandravel și *Melania Guțul*

Spectre Tesla 207

Anca Angelescu

Cercetări recente în chimia 1—2 dehidrobenzenului 214

I. Ardelean

Polaronii. 222

Ionel Constantinescu

Obținerea unui îngrășămînt ionic complex în suspensie pe bază de betonită 225

Cosma C. Tudose

Funcții caracteristice în termodinamică *(urmare)*. 330

SAVEANU L. ANTONV., SAVEANU E, CIOBANU E.

Cu privire la căile de contaminare radioactivă datorită unor materiale de construcție, 234

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgarea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul VI nr. 6 iunie 1969

RADIAŢIA COSMICĂ LA ADÎNCIMI MARI SUB PĂMÎNT

dr. *DRAGOŞ BLANARIU* Universitatea „Al. I. Cuza", Iaşi

1) Interacţionînd cu nucleele atomilor din aer, particulele primare din radiaţia cosmică generează în structurile înalte ale atmosferei o mare varietate de particule secundare. În funcţie de puterea lor de pătrundere, unele din acestea pot ajunge pînă la suprafaţa Pămîntului şi pot fi observate chiar la mari adîncimi în subsol. Din aceste considerente particulele secundare din radiaţia cosmică au fost grupate în două componente : una *moale* (electroni, pozitroni, fotoni) şi alta *dură* (mezoni μ). La nivelul mării intensitatea componentei moi reprezintă cam 40% din intensitatea componentei dure.

Măsurătorile de radiaţii cosmice la diferite adîncimi sub pămînt au fost începute chiar în primii ani după descoperirea acestei radiaţii enigmatice care venea din cosmos. Pe atunci scopul acestor măsurători era acela de a determina compoziţia radiaţiei şi măsura în care este absorbită. După ce s-a ajuns la concluzia că în subsol ajung numai mezonii μ însoţiţi de produşii lor de dezintegrare (electroni, pozitroni şi neutroni), măsurătorile ulterioare au avut rostul să precizeze variaţia intensităţii cu adîncimea, distribuţia unghiulară şi spectrul energetic al mezonilor cu energii foarte mari.

Paralel cu aceasta, o serie de măsurători de durată au permis studierea variaţiilor în timp a particulelor foarte energice din radiaţia cosmică. În ultimii ani măsurătorile subterane sînt strîns legate de fizica neutrinilor, particule neutre şi fără masă de repaos, capabile să străbată grosimi enorme de absorbant fără a-şi dovedi prezenţa. Pentru eventuala lor punere în evidenţă, oamenii de ştiinţă şi-au coborît instalaţiile detectoare la cîţiva km adîncime, acolo unde intensitatea mezonilor μ „atmosferici" (generaţi în atmosferă de radiaţia cosmică primară) are o valoare infimă şi nu mai perturbă măsurătorile.

Amintim aici că la măsurătorile în subsol adîncimea punctului de observaţie nu se indică în metri ; în acest caz, compoziţia inevitabil diferită a rocilor de deasupra instalaţiei duce prin modificarea densităţii absorbantului, la efecte diferite. De aceea absorbantul, pe care îl constitue stratul de roci se caracterizează nu prin grosimea lui geometrică, ci prin valoarea masei dintr-o coloană cu secţiune unitară. Densitatea rocilor se determină experimental pentru fiecare caz în parte, iar rezultatul se exprimă apoi în „metri echivalent în apă" (m.e.a.), ţinînd cont că la nivelul mării masa specifică a atmosferei standard (1030 g/cm^2) este echivalentă cu o coloană de apă cu grosimea de 10 m.

2) În fluxul de mezoni μ înregistraţi oriunde pe pămînt ori în subsol, sînt prezente particule cu energii diferite. Distribuţia după energie a nu-

mărului lor constituie una din caracteristicile cele mai de seamă a radiației cosmice, așa numitul „spectru energetic". Intensitatea particulelor cu energie mai mare ca E este dată de relația :

$$I(\geqslant E) = \int_E^{\infty} I(E) \cdot dE \qquad (1)$$

în care mărimile $I(\geqslant E)$ și $I(E)$ poartă numele de „spectru energetic diferențial" și, respectiv, „spectru energetic integral" al particulelor. Acesta din urmă variază exponențial cu energia și, pentru componenta de tip i (nuclee primare, mezoni, etc.) poate fi exprimat prin

$$I_i(E) = (\gamma - 1) \cdot K_i \cdot E^{-\gamma} \qquad (2)$$

unde atît coeficientul K_i, cît și exponentul γ se determină experimental.

Particulele de un anumit tip din radiația cosmică nu au, în limitele suprafeței efective a detectorului, aceeași incidență. Majoritatea lor vin după direcția verticală, dar o parte a lor vin sub cele mai diferite unghiuri față de aceasta. De aceea, pentru determinarea cantitativă a intensității unei componente date într-un anumit punct de observație, este absolut necesară și cunoașterea distribuției unghiulare a direcțiilor de incidență a particulelor. Rezultatele numeroaselor măsurători cu telescoape de contori înclinate la diferite unghiuri față de verticală (unghiuri zenitale θ) au arătat că dependența unghiulară a intensității este dată de formula :

$$I(\theta) = I(0) \cdot \cos^{\gamma} \theta \qquad (3)$$

în care $I(0)$ — intensitatea pe verticală, iar γ — exponentul spectrului energetic integral.

La nivelul mării valoarea lui γ este apropiată de 2,0 ; contribuția particulelor cu incidență oblică scade cu pătratul cosinusului unghiului zenital. La înălțimi mari în atmosferă particulele cu incidență oblică predomină asupra celor verticale și distribuția unghiulară devine mai plată. La limita atmosferei ea se transformă într-o distribuție izotropă.

3) Trecerea mezonilor μ prin substanță este însoțită de două tipuri de interacțiuni cu nucleele atomice : electromagnetice și nucleare. Din primul tip fac parte ionizarea și excitarea, radiația de frînare (bremsstrahlung), generarea de perechi electron—pozitron și radiația Cerenkov. Producerea de „stele" și generarea de particule secundare aparțin tipului al doilea de interacțiuni. La fiecare din aceste procese mezonii μ suferă anumite pierderi specifice de energie, pierderi descrise de formule binecunoscute din fizica nucleară. Contribuția la pierderile totale de energie a fiecărui proces în parte, variază treptat atît cu adîncimea în subsol, cît și cu energia inițială a mezonului.

Măsurarea directă a pierderilor de energie ale mezonilor în subsol este o problemă experimentală dificilă. Cel mai des ele se apreciază printr-o metodă indirectă, măsurîndu-se spectrul energetic al mezonilor μ la nivelul mării și comparîndu-l apoi cu intensitățile măsurate la diferite adîncimi în subsol. De această problemă s-au ocupat Barrett [4], George [11], Pine [19], Ashton [2] și, mai recent Hayman [12]. Ei au arătat că între parcursul x al mezonilor μ în roci (exprimat în g/cm^2) și energia acestora E (exprimată în MeV) există relația :

$$-\frac{dE}{dx} = a + bE + c\ln\left(\frac{E_m}{m_\mu c^2}\right) \quad \text{MeV/g} \cdot \text{cm}^{-2} \qquad (4)$$

în care E_m — energia maximă transferată de mezonul μ electronului, iar m_μ — masa mezonului μ.

Valorile constantelor a, b și c din (4) sînt ușor diferite de la autor la autor, ceea ce face ca și graficul „parcurs-energie" al mezonilor să difere în limitele a cam 10%. În fig. 1 se dă graficul respectiv după Hayman în care parcursul s-a exprimat direct în m e.a., luîndu-se pentru aceasta o anumită rocă standard cu $Z = 11$, $A = 22$ și $\rho = 2{,}65$ g/cm². Din fig. 1 se vede că la energii mici ale mezonilor, cînd predomină pierderile de energie prin ionizare și excitare, relația „parcurs-energie" este liniară. La energii mai mari ca 100 GeV parcursul începe să crească tot mai lent cu energia și prezintă o tendință de saturație la adîncimi de aproximativ 10 000 m e.a. Cu alte cuvinte, această adîncime reprezintă limita principială pînă la care se mai pot înregistra mezonii generați în atmosferă. Această concluzie concordă cu rezultatele lui Menon și colab. [15] care, la adîncimea de 8400 me.a. n-au reușit să înregistreze în decurs de 1440 de ore trecerea nici unui mezon printr-un detector cu suprafața de 3 m².

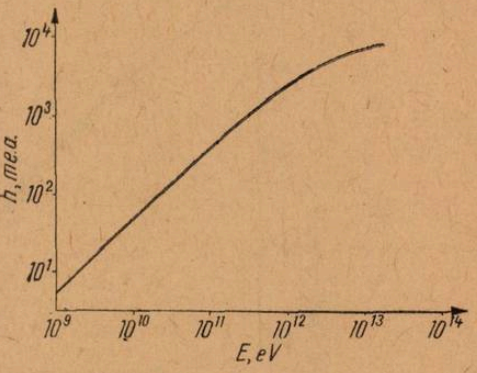


Fig. 1

4) Pentru determinarea unora din proprietățile radiației cosmice, primii cercetători (Millikan, Hess, Kohlhorster, etc) și-au scufundat electrometrele și camerele de ionizare în apa unor lacuri și mări, sub ghețarii Alpilor, în tunele subterane și galerii de mină. Cu această ocazie s-a constatat însă că în subsol radioactivitatea rocilor produce un fond apreciabil care poate denatura efectul datorit mezonilor din radiația cosmică. Din acest motiv, pe măsura perfecționării mijloacelor experimentale, s-a trecut la folosirea contorilor Geiger-Müller aranjați în telescoape, instalații capabile să înregistreze numai particulele care vin dintr-o direcție bine determinată.

Cu ajutorul telescoapelor de contori în coincidență Kohlhörster [14], Ehmert [10], Clay [7, 8], Wilson [21, 22], Barnothy și Forro [3], precum și Nishina [18] au reușit să efectueze măsurători în diferite galerii de mină la adîncimea de 1000 m e. a. După război, măsurătorile au fost reluate cu aparate mult mai perfecționate și grupul american de la Universitatea Cornell [4, 5] a atins adîncimea de 1800 m.e.a., iar japonezul Miyazaki [17] chiar 3 000 m. e.a.

La asemenea adîncimi însă problema detectorului a trebuit încă odată reconsiderată. Datorită scăderii rapide a intensității cu adîncimea și fondului radioactivității locale a rocilor, raportul semnal-zgomot al aparaturii este foarte redus. În aceste condiții contorii Geiger-Müller nu mai sînt adecvați pentru că nu pot deosebi tipul de particule detectate. De aceea ei au fost înlocuiți cu scintilatori plastici, contori care permit discriminarea după amplitudine a impulsurilor și, deci, selectarea particulelor de un anumit tip. Realizînd detectori de acest tip cu suprafață efectivă mare Barton [23], Miyake [16], Costagnoli [6] și Menon [15 au împins tot mai

mult plafonul măsurătorilor subterane, ultimul ajungînd pînă la adîncimea record de 8400 m. e.a.

Dacă la nivelul mării intensitatea absolută a mezonilor este $8{,}3 \cdot 10^{-3}$ part/cm^2 · s. sterad, la adîncimea de 3 000 m. e. a. ea scade la $4 \cdot 10^{-8}$ part/cm^2. s. sterad, iar la 8400 m e.a. devine mai mică decît 10^{-11} part/cm^2. s. sterad. Rezultatele unora din măsurătorile existente, revizuite pentru

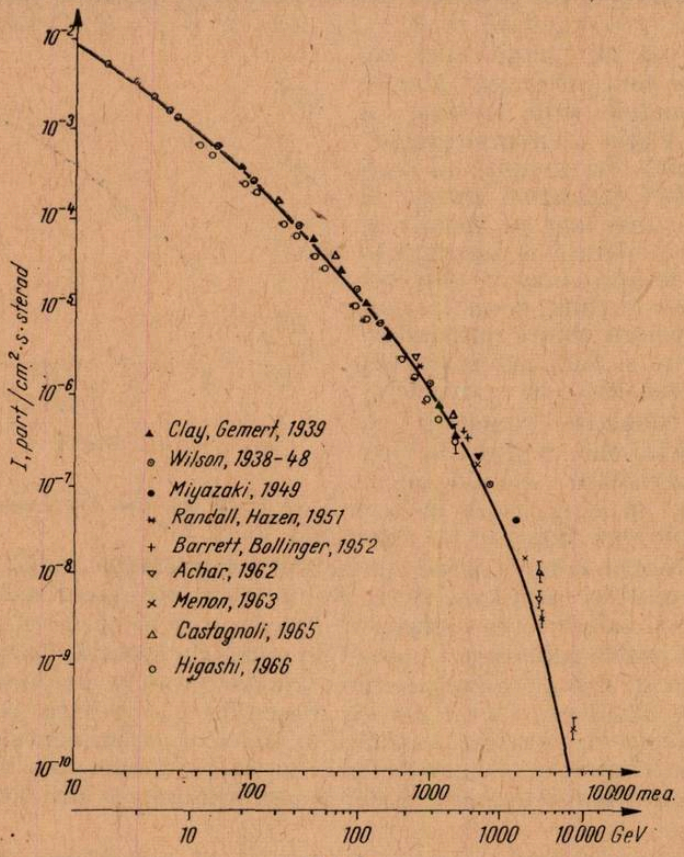


Fig. 2

eliminarea diferitelor erori sistematice (diferențe de geometrie a detectorului, înfluența radioactivității rocilor și a jerbelor locale laterale, etc) sînt arătate în fig. 2. Cu ajutorul acestei curbe se poate determina intensitatea mezonilor μ la orice adîncime sub pămînt.

Măsurătorile au mai arătat că distribuția unghiulară a mezonilor μ în subsol se modifică treptat cu adîncimea. Dacă la nivelul mării valoarea exponentului γ din (2) și (3) este apropiată de 2,0 ea crește la $\sim$ 3,0 la adîncimea de 1800 m e.a. și chiar la 5,1 la 4 100 m e.a. Pe măsura creșterii adîncimii deci, intensitatea mezonilor μ depinde tot mai puternic de unghiul zenital de incidență și are loc un fel de „focalizare" a lor după direcția verticală.

5) Am mai spus că spectrul energetic al mezonilor μ la nivelul mării poate fi determinat din măsurătorile subterane dacă se cunosc pierderile de energie ale mezonilor în roci. Și invers, pierderile de energie se pot studia comparînd datele măsurătorilor subterane cu spectrul obținut la nivelul

mării. Acesta din urmă a fost măsurat de numeroşi cercetători. Spectrul cel mai precis este considerat cel determinat de Wolfendale şi colab. [24, 25] cu spectrograful magnetic de la Durham (Anglia). Spectrul respectiv este arătat în fig. 2 prin curba continuă raportată la scara inferioară gradată în GeV.

Se vede că concordanţa datelor experimentale cu măsurătorile subterane este bună numai pînă la energia de cîteva sute GeV, unde pierderile de energie sînt dominate de ionizare şi excitare, procese care par bine înţelese. La energii mai mari, unde creşte importanţa celorlalte procese (în special a interacţiunilor nucleare) datele experimentale se abat de la curba lui Wolfendale mai mult decît limitele erorilor experimentale.

După Hipashi [13] aceste nepotriviri se datoresc dificultăţii de determinare precisă a adîncimii, datorită complexităţii structurii rocilor. Din acest motiv autorii japonezi şi-au efectuat măsurătorile în apa oceanului, mediu a cărui compoziţie este foarte uniformă şi a cărei proprietăţi (densitate, număr atomic mediu) pot fi obţinute cu mai mare precizie. Măsurătorile lor cu scintilatori plastici de 6×1 m^2 au fost făcute la diferite adîncimi pînă la 1380 m e. a. Din păcate însă, aşa cum au remarcat Creed şi Wolfendale [9] instalaţia lor n-a fost prevăzută cu absorbant pentru eliminarea particulelor secundare; în plus, datorită metodei de normalizare a datelor la adîncimea de 20 m e. a. s-a introdus o eroare sistematică suplimentară care face ca intensităţile date să fie cu $\sim 7\%$ mai mici decît cele ale măsurătorilor subterane.

În felul acesta, problema neconcordanţei amintite pare să rămînă deschisă. Ea va putea fi rezolvată în viitor pe două căi. Pe cale experimentală, prin determinarea mai precisă decît în prezent a curbei „intensitate-adîncime" cu luarea în considerare a tuturor efectelor perturbatoare şi pe cale teoretică, prin îmbunătăţirea teoriei pierderilor de energie, printr-o mai bună cunoaştere a interacţiunilor nucleare ale mezonilor μ, a influenţei atmosferei asupra dezintegrării mezonilor K şi π, a fluctuaţiilor pierderilor de energie în roci, etc. În fond, procesele la care participă mezonii μ capabili să străbată pînă la adîncimea de 7 — 8000 m e. a. (a căror energie atinge $\sim$ 6 000 GeV) ne sînt insuficient cunoscute. Ele sînt inaccesibile măsurătorilor la actualele acceleratoare şi radiţaia cosmică continuă să rămînă singura sursă de informaţie. Aceasta şi explică interesul actual pentru măsurătorile subterane.

LITERATURĂ

1. C. V. ACHAR et alt., Proc. Phys. Soc., **86**, 1305, 1965
2. F. ASHTON et alt., Proc. Phys. Soc., **87**, 79, *P*1966
3. J. BARNOTHY, M. FORRO, Phys. Rev., **58**, 844, 1940; **74**, 1300, 1948.
4. P. BARRETT et alt., Revs. Mod. Phys., **24**m, 133, 1952.
5. L. M. BOLLINGER, Phys. Rev., **79**, 207, 1950.
6. C. CASTAGNOLI et alt., Nuovo Cim., **35**, 969, 1965.
7. P. H. CLAY et alt., Physica, **6**, 184, 1939.
8. J. CLAY, A. GEMERT, Physcica, **6**, 497, 1939.
9. D. R. CREED, A. W. WOLFENDALE, Nuovo Cim., **47** *A*, 786, 1967.
10. A. EHMERT, Zs. Physik, **106**, 751, 1937.
11. E. GEORGE, în „*Progr. Cosmic Ray Phys.*," vol. I, 1952, 395.
12. P. J. HAYMAN et alt., Proc. Roy. Soc., **275** A, 391.
13. S. HIGASHI et alt., Nuovo Cim., **43** A, 334, 1966.
14. W. KOHLHÖSTER, Nature, **133**, 419, 1934.
15. M. MENON et alt., Nuovo Cim., **30**, 1208, **1963**.
16. S. MIYAKE et alt., Nuovo Cim., **32**, 15505, 1964.
17. Y. MIYAZAKI, Phys. Rev., **76**, 1733, 1949.

18. Y. NISHINA et alt., Phys. Rev., **59**, 401, 1941.
19. J. PINE, R. J. DAVISSON., K. GREISEN, Nuovo Cim., **14**, 1181, 1959.
20. C. A. RANDALL, W. HAZEN, Nuovo Cim., **8**, 878, 1958.
21. V. C. WILSON, Phys. Rev., **53**, 337, 1938.
22. V. C. WILSON, D. J. HUGHES, Phys. Rev., **63**, 161, 1943.
23. J. C. BARTON, Phil. Mag., **6**, 1271, 1961.
24. P. J. HAYMAN, A. W. WOLFENDALE, Proc. Phys. Soc., **80**, 710, 1962.
25. J. DUTHIE et alt., Nuovo Cim., **24**, 122, 1962.

RECENZIE

(Lucrări practice de Fizică — Incepători)

Redactor : *Waldemar Ilberg*

Editura : *B. G. Teubner Verlagsgesellschaft*, Leipzig, 1967. 367. p., 177 figuri, 18 tabele.

Redactorul spune în prefață, că acest volum se bazează, în principiu, pe o lucrare anterioară, publicată sub titlul „Problemele fundamentale în lucrările practice ale Fizicii" (Grundaufgaben des physikalischen Praktikums) de Schäffer, Bergmann și Kleiforth care, reluată în multe ediții, a fost extrem de folositoare pentru numeroase generații de studenți. La fiecare ediție a acestei lucrări au fost făcute modificări și completări însemnate. Totuși, la pregătirea acestei noi prelucrări s-a observat că, în urma schimbărilor importante intervenite în ultimul timp în planul de învățămînt pentru fizicieni, naturaliști și alte ramuri, se cere redactarea unei cărți complet noi, astfel încît și titlul schimbat al volumului de față este justificat.

La selecționarea materialului, redactorul și colaboratorii săi au urmărit să cuprindă, din diversitatea problemelor și experiențelor interesînd diferitele ramuri ale institutelor de învățămînt, mai ales pe acelea care pot fi considerate ca fundamentale și care sînt introduse, oarecum peste tot. În schimb, a trebuit să se renunțe, uneori, la probleme speciale, autorii presupunînd că în institutele respective există descrieri detaliate pentru astfel de experiențe.

În capitolul introductiv se dau, în mod concis, noțiuni generale deosebit de utile, legate de lucrările experimentale, ca de exemplu : mărimi și unități, sisteme de măsuri, măsurători și abateri, teoria abaterilor, valorificarea rezultatelor de măsurători, reprezentări grafice, etc.

Experiențele propriu zise au fost grupate sistematic, în cadrul domeniilor mari ale Fizicii. Astfel, găsim experiențe din domeniile mecanicii, căldurii, electricității. Interesante sînt în special determinările cuprinse în capitolul „Optică și Fizică atomică". Aici s-a ținut seama de importanța crescîndă a Fizicii atomice, dîndu-se unele exemple de experiențe relativ simple, ce pot fi efectuate cu mijloacele de care dispune chiar și laboratorul de fizică al unui liceu înzestrat modern.

Redactarea clară și concisă a expunerilor este ușor accesibilă, fără ca să se renunțe la un nivel înalt științific.

Textul este ilustrat cu figuri de diagrame într-o execuție grafică ireproșabilă, fiind completat cu tabele și un index pe materii.

Volumul de față poate fi recomandat ca deopotrivă de util atît cadrelor didactice cît și studenților din diferitele ramuri de specialitate.

Prof. *Gh. Mândroiu*

SPECTRE TESLA

Lector *Cristina Mandravel*, asist. şt. *Melania Guţul*
Facultatea de Fizică-Chimie, Universitatea Bucureşti

Lucrarea prezintă informaţii asupra cercetărilor din domeniul spectroscopiei moleculare de emisie, care folosesc excitarea spectrului de emisie prin descărcări electrice în vaporii substanţei cercetate. Am încercat pe de-o parte să evidenţiem lucrările care au prilejuit momente istorice în perfecţionarea tehnicii de lucru în acest domeniu, pe de altă parte să rezumăm rezultatele esenţiale pentru caracterizarea structurii unor substanţe chimice, obţinute prin intermediul spectroscopiei moleculare de emisie.

Tehnica spectroscopiei moleculare de emisie este mai puţin comodă ca realizare şi necesită un timp mai îndelungat pentru selectarea şi prelucrarea datelor în comparaţie cu tehnica spectroscopiei moleculare de absorbţie, dar nu poate fi neglijată întrucît este în măsură să furnizeze informaţii deosebit de preţioase despre natura stărilor energetice ale moleculei.

După modul în care se realizează excitarea, spectrele moleculare de emisie pot fi de 3 tipuri :

a) spectre de fotoluminiscenţă
b) spectre de emisie în flacără
c) spectre de emisie în care excitarea se realizează prin descărcări electrice în vaporii substanţei cercetate.

În cazul *a*) deoarece factorul excitant (radiaţia luminoasă) posedă o intensitate mică spectrul corespunde numai emisiei moleculelor nedescompuse şi studiul acestor spectre numite de „fotoluminiscenţă" cunoaşte o largă întrebuinţare în analiza de luminiscenţă a diferiţilor compuşi organici.

În cazul *b*) factorul excitant este deosebit de puternic şi provoacă într-un grad înalt ruperea moleculelor astfel încît spectrul obţinut are un caracter deosebit de complex, fiind alcătuit din benzi corespunzătoare diferitelor fragmente în care s-a scindat molecula, care se suprapun peste benzile caracteristice moleculei ca atare.

De aceea este preferabilă utilizarea tehnicii corespunzătoare cazului *c*) cînd există posibilitatea de a varia energia de excitare în limite suficient de largi. De altfel majoritatea studiilor întîlnite la începutul dezvoltării acestei ultime direcţii de cercetare din spectroscopia moleculară (1,2,3,4) se mărginesc să stabilească corelaţii între caracterul observat al spectrului şi mărimea energiei de excitare. Astfel au fost obţinute spectrele de emisie ale multor combinaţii cu caracter aromatic, prin excitarea descărcării în mediu gazos, cu ajutorul unei aparaturi de tipul celei reprezentate în figura 1, presiunea de lucru (presiunea vaporilor substanţei respective în tubul de descărcare) fiind superioară valorii de 65 mm Hg.

Deoarece pentru excitarea descărcării în mediu gazos se folosea un transformator de tip Tesla [1]) spectrele moleculare de emisie obţinute astfel au fost numite de aceşti autori „*spectre Tesla*". Accentuînd încă odată asupra avantajului (menţionat în aliniatul precedent) obţinerii

[1]) Un transformator ridicător de tensiune cu o înfăşurare secundară cuplată direct la primarul variabil şi izolaţie de aer.

spectrelor moleculare de emisie pe această cale, vom încerca în cele ce urmează să arătăm momentele principale în acumularea de date în literatură despre spectre Tesla.

În lucrările deja amintite s-a remarcat caracterul identic al spectrelor Tesla cu spectrele de luminiscență ale soluțiilor acelorași combinații, dacă se ține cont de unele deplasări ale benzilor de fluorescență către regiunea lungimilor de undă mai mari (deplasări cauzate de solvent) și s-au menționat abateri de la legea lui Kirchoof. Deși bogate în informații

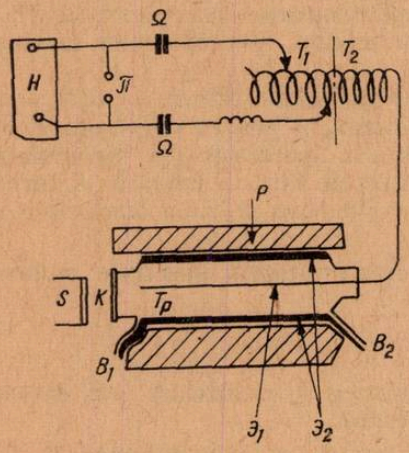


Fig. 1. Aparatura pentru obținerea spectrelor de emisie.

H – bobină de inducție, π – eclator, Ω – butelii Leyda, T_1 – prima bobină a transformatorului Tesla, T_2 – înfășurarea secundară a transformatorului Tesla, ϑ_1 – electrod metalic, ϑ_2 – electrod din foaie metalică, *K* – fereastră de cuarț, *P* – cămașa protectoare, T_p – tub de descărcare, B_1 – intrarea vaporilor substanței, B_2 – ieșirea vaporilor substanței de cercetat, *S* – fonta spectrografului.

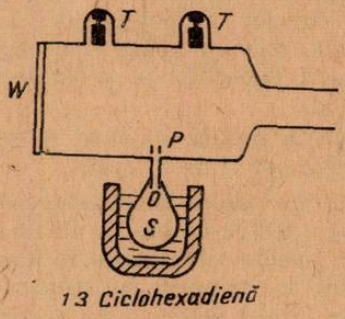


Fig. 2. Tub de descărcare cu electrozi interni.

P – cilindru de sticlă, *W* – fereastră de cuarț, *T* – electrode cilindrice din aluminiu, *S* – recipient cu benzen răcit cu aer lichid.

experimentale care au permis alcătuirea unor prime cataloage ale spectrelor Tesla aparținînd diferitelor specii moleculare, aceste lucrări posedă o insuficiență comună; nu se face un discernămînt între emisia datorată moleculei ca atare și emisia datorată părților ei.

În lucrările care apar începînd cu anul 1930 (5,6,7,8) se reia studiul benzenului, reprezentantul tipic al seriei aromatice, însă se introduc unele modificări în tehnica experimentală folosindu-se un tub de descărcare cu electrozi interni, de construcție specială, care permite lucrul la presiuni mult mai joase, 0,01—0,1 mm Hg (fig. 2). Aceste modificări în construcția și funcționarea celulei de descărcare au permis ca, utilizînd o aparatură spectrală cu aceleași caracteristici rezolutive (Spectrografe Hilger cu prismă de sticlă și cuarț), să se descopere o serie de benzi noi în spectrul benzenului și al derivaților lui alchilați, în comparație cu datele comunicate în lucrările din perioada premergătoare anilor 1930.

Din prelucrarea rezultatelor măsurătorilor lungimilor de undă caracteristice maximelor benzilor din spectrul molecular de emisie al benzenului,

în lucrarea lui J. B. Austin (5) s-a arătat că : toate benzile principale pot fi obținute cu o precizie de $\pm$ 3 cm^{-1} cu ajutorul următoarelor ecuații :

$$1/\lambda = 37485 + 924\,m - 161\,n$$

$$1/\lambda = 37398 + 924\,m - 161\,n$$

$$1/\lambda = 37485 - 986\,m - 162\,n$$

$$1/\lambda = 37425 - 986\,m - 162\,n$$

$$1/\lambda = 36479 - 991\,m - 162\,n$$

$$1/\lambda = 36412 - 991\,m - 162\,n$$

unde m și n sînt numere întregi. S-a descoperit de asemenea structura fină a benzii de la 2667,4 Å din spectrul de emisie al benzenului, distanțele între liniile componente fiind de ordinul a $\pm$ 0,5 Å. Deși lucrarea comentată a lui J. B. Austin conține și alte rezultate care verifică aplicabilitatea ecuațiilor citate prin comparație cu datele spectrelor Raman și de fluorescență ale benzenului, rezultatul ei deosebit este indicarea faptului că benzile situate la lungimi de undă mici în spectrul de emisie al benzenului coincid cu benzile dinspre lungimi de undă mari din spectrul lui de absorbție.

Ca rezultat al studiului sistematic al spectrelor de emisie ale diferitelor clase de substanțe organice, în lucrările apărute în această perioadă (7—9) se pune pentru prima dată în evidență descompunerea moleculelor în radicali și atomi în condițiile unei descărcări puternic disruptive. Astfel la excitarea descărcării în vapori de benzen, toluen, naftalină, mezitilenă se formează $\equiv CH$, C_2, C, H, C^+, iar la excitarea unei descărcări energice în vapori de piridină se pot observa N, $-CN$, $-{}^{-}NH$, N_2^+, $\equiv CH$. După observarea „fragilității" edificiului molecular în aceste condiții, în lucrările ulterioare (9—12) se acordă o mare atenție unei reglări fine a energiei de descărcare pentru a evita descompunerea moleculei, în vederea examinării tabloului spectral, propriu ei.

Descompunerea moleculei, care persistă în mică măsură chiar în aceste condiții, se pare că este în principal determinată de îndesirea corespunzătoare a șocurilor electronice și nu de creșterea temperaturii substanței în timpul descărcării (temperatura la catod atinge valori aflate în intervalul 350—400°C, relativ nu prea ridicate pentru unele substanțe organice aflate în fază gazoasă).

Din această cauză H. Schüler și colaboratorii arată că trebuie modificată tehnica de lucru și pentru micșorarea descompunerii substanțelor organice, acestea se introduc numai în regiunea iluminării pozitive (porțiunea $T_1 - T_2$ din figura 3) unde viteza electronilor este mult mai mică. Dispozitivul imaginat de Schüler (v. fig. 3) permite conducerea observării, concomitent la ambele capete ale tubului de descărcare și totodată reglarea temperaturii substanței de cercetat. Pentru menținerea unei descărcări constante în tubul de descărcare se introduce așa numitul *gaz purtător* (un gaz care nu condensează la temperatura aerului lichid : H_2, He, Ne, Ar). Folosirea gazului purtător permite cunoașterea destul de precisă a energiei de descărcare, deoarece viteza limită aele ctronilor care excită prin ciocnirile lor emisia gazului se determină din diferența energiilor caracteristice primei stări excitate și ionizării gazului respectiv.

Analizînd schema instalației reprezentate în figura 3, se observă că ridicînd în mod adecvat temperatura termostatului 6, vaporii sub-

stanței de cercetat înlocuiesc treptat moleculele gazului purtător și în spectru încep să apară benzile caracteristice diferiților radicali ai moleculei. La o anumită presiune corespunzătoare raportului, substanță de studiu, gaz purtător de 1 :1, emisia gazului purtător dispare și spectrul devine caracteristic substanței date. În acest caz viteza electronilor se

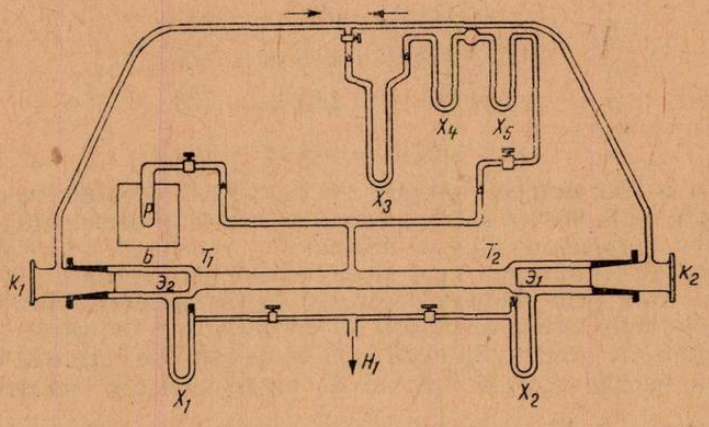


Fig. 3. Tubul de descărcare și instalația pentru separarea produșilor de descompunere a lui Schuler.

T_1 T_2 — lungimea coloanei pozitive. H_1 — pompă de vacuum. $\mathcal{E}_1$ $\mathcal{E}_2$ — electrode. K_1 K_2 — ferestre de cuartz B — baie termostatoare. P — rezervor pentru substanțe de studiu. X_1 X_2 — tub îndoit ce poate fi introdus in aer lichid. X_3, X_4, X_5 — capcane pentru produși.

află între limitele determinate de energia primei stări excitate și energia de ionizare, specifice substanței de cercetat, cu mult mai joase decît ale gazului purtător după cum reiese din tabela 1.

În ultimul timp pentru a micșora energia descărcării se mai folosește un gaz *conductor* (vapori de Na, Hg, n hexan) care „diluează" gazul purtător și apoi este înlocuit de moleculele substanței de cercetat, dar care trebuie să fie inert d.p.d.v. chimic față de aceasta din urmă.

Tabela 1

Substana	Energia primei stări excitate (în e.v.)	Energia corespunzătoare ionizării (în e.v).
He	19,81	24,58
Ne	16,60	21,55
Ar	11,54	15,75
H_2	11,18	15,40
N_2	6,17	15,50
Hg	4,90	10,40
C_6H_6	4,72	9,19

În prezent se bucură de apreciere și tehnica de lucru elaborată de G.W. Robinson ([13 14]) care folosește un tub de descărcare, prin care trece un curent continuu de vapori din substanța cercetată (la presiuni comparativ mici 10 mm Hg) în contracurent cu produșii probabili de descompunere și în care se excită o descărcare fără electrozi cu ajutorul unui

cîmp de înaltă frecvenţă (10 Mc/s). Fiindcă într-o descărcare de înaltă frecvenţă nu este necesară o avalanşă de electroni pentru a susţine descărcarea, condiţiilor vor fi mai blînde decît în cazul descărcării de joasă frecvenţă şi de aceea adecvate pentru excitarea spectrului de emisie al moleculelor poliatomice. Utilizînd această tehnică a putut fi observată chiar emisia în I.R. a unor substanţe (CO_2)[15].

Totuşi cea mai mare parte a datelor experimentale aflate în curs de interpretare sînt obţinute utilizînd diferite variante ale tehnicii descrise de Schüler.

În privinţa aparaturii spectrale propriu zise se folosesc spectrografe de tip Hilger, Perkin-Elmer sau ISP — 22 cu optica adecvată lucrului în regiunea 2100—7000 Å şi plăci de tipul Eastman-33, Ilford, confecţionate din sticlă specială, pe care se înregistrează de fiecare dată şi spectrul arcului de mercur sau al arcului de fier, în vederea identificării diferitelor lungimi de undă. În funcţie de intensitatea caracteristică spectrului substanţei cercetate, timpul de expunere variază între 3—12 ore.

După ce am insistat mai mult asupra cauzelor care au determinat apariţia diferitelor tehnici de lucru este important să relevăm principalele concluzii teoretice obţinute din studiul spectrelor Tesla.

Cum am remarcat anterior una din observaţiile importante, formulate încă în stadiul iniţial al studiului spectrelor de emisie, este dependenţa sensibilă a caracterului spectrului de condiţiile descărcării.

Astfel în lucrările lui Millazzo [16 17] precum şi în referatul de ansamblu [18] se menţionează că în studiul unei serii de substanţe (benzen, toluen, benzonitril, difenil, difenilmetan dibenzil, stiren, n Br-stiren, stilben, clorbenzen, anilină, fenol, naftalină, antracen, piridină, tiofen, selenofen, n metil pirol, etilenă, butadienă, fenilacetilenă, diacetilenă) a fost observat un sistem de benzi în regiunea 4600—6500 Å (în afara emisiei datorate fragmentelor moleculare formate : C_2, $\equiv CH$, H_2) numai în cazul în care emisia tubului este determinată preponderent de heliul folosit ca gaz purtător. Aceasta înseamnă că excitarea spectrului în regiunea indicată necesită o energie înaltă. Dar concomitent există şi o lgătură de tip complex între structura substanţei organice şi posibilitate ei de a da un spectru în regiunea amintită, deoarece substanţe ca anilina, fenolul şi pirolul, care logic s-ar încadra în aceeaşi serie cu cele menţionate mai sus nu prezintă spectrul amintit, deşi la prima vedere nu era de aşteptat acest lucru. Prin marcarea substanţelor care prezintă spectru în regiunea 4600—6500 Å cu deuteriu şi observarea scindării izotopice, s-a stabilit că purtătorul spectrului conţine două tipuri de atomi şi are masa 51. Analiza vibraţională a sistemului de benzi din tregiunea 4600—6500 Å (sistem care este curent numit spectru T) indică faptul că purtătorul conţine 4 atomi de carbon, legaţi între ei prin legături simple şi triple. Acestei condiţii îi satisface diacetilena.

Dar, deşi în spectrul T au fost găsite frecvenţele a trei vibraţii fundamentale ale diacetilenei [12], ideea că purtătorul spectrului T este diacetilena nu poate fi împărtăşită din cauză că în spectrul de absorbţie al vaporilor de acetilenă chiar în condiţii extrem de favorabile (lungimi mari ale tubului de descărcare — 16 m şi presiuni mari de vapori — 200 mm Hg) nu s-a găsit o bandă corespunzătoare spectrului T. Acest fapt conduce la presupunerea că substanţele care dau spectrul T, prealabil se descompun pînă la radicali de tipul C_2H — care ulterior polimerizează în condiţiile energetice conferite de descărcarea preponderentă a heliului, ca gaz purtător.

O mulțime de lucrări dintre care amintim pe cele mai semnificative [13,14,18] relevă faptul că adesea într-un interval îngust de lungimi de undă în domeniul vizibil se obțin spectre comune unor serii de substanțe (numite spectre, T, V, U, A, B, C) deși spectrele corespunzătoare moleculelor nedescompuse sînt diferit depărtate de domeniul U. V. Acest fenomen se poate explica prin caracterul de radical al diverșilor purtători ai acestor spectre, avînd în vedere că prezența electronului necuplat micșorează energia de excitare și deplasează spectrul înspre lungimi de undă mai mari.

Reiese deci că o permanentă cuplare a cercetării spectrale a radiațiilor emise la descărcare cu metodele chimice clasice de analiză a substanțelor formate în timpul descărcării, deschide o amplă perspectivă pentru chimistul organician în vederea comparării tăriei diferitelor legături chimice și a examinării reacționabilității substanțelor organice. Pentru chimistul fizician spectroscopia moleculară de emisie poate deveni un auxiliar prețios în studiul cinetic al reacțiilor.

Tabela 2

Substanța care emite	Substanța care se formează	Modde identifi care
Clorbenzen	benzen	spectru de emisie
Difenil	— „ —	— „ —
Anilină	— „ —	— „ —
Dimetil anilină	— „ —	— „ —
Difenil etan	— „ —	— „ —
Etilenă	— „ —	— „ —
Butadienă	— „ —	— „ —
Benzilamină	toluen	spectru de emisie
Stilben	— „ —	— „ —
Stiren	— „ —	— „ —
Fenil acetilenă	— „ —	— „ —
Toluen	dibenzil	an. chimică
Benzen	difenil	— „ —
Acetilenă	diacetilenă	spectru de emisie
Acetonă	diacetil	spectru de absorbție
Amoniac	hidrazină	an. chimică

În tabela 2 sînt însumate o serie de date experimentale [11, 12] care indică tipul, natura substanțelor formate în timpul descărcării și felul în care au fost identificate.

Controlul riguros al condițiilor de excitare a permis să se obțină spectrul molecular de emisie datorat numai substanței în studiu, adică s-a prevenit complet descompunerea moleculei.

Astfel s-au obținut spectrele de emisie aparținînd benzenului și toluenului [8,11,19,20] benzaldehidei și acetofenonei [1,3,14], N metilpirolului [22]. În cazul benzenului și toluenului analiza vibrațională a benzilor observate a confirmat reprezentarea despre nivelele energetice ale celor două tipuri de molecule, obținută din studiul spectrelor de absorbție și de fluorescență. În cazul benzaldehidei și acetofenonei s-au obținut frecvențele de vibrație caracteristice stării fundamentale și excitate. Astfel

banda 0—0 a benzaldehidei este obținută la 26.914 cm^{-1} cea a acetofenonei la 27501 cm^{-1}. Corelînd cu informațiile obținute din spectroscopia de absorbție datele experimentale determinate pentru aceste două substanțe, se trage concluzia că stările superioare sînt stări de singlet.

Interpretarea datelor obținute pentru N metil-pirol [17], (Spectrul de emisie al acestuia conține 52 benzi în regiunea 38400—41500 cm^{-1} adică între 2878—2400 Å), confirmă marea aromaticitate a acestuia în comparație cu pirolul. Faptul că molecula este capabilă să dea spectru de emisie demonstrează că viața medie în starea excitată este suficient de mare pentru a permite întoarcerea în starea fundamentală prin emisie, fără a se descompune. Stabilitatea deosebită poate fi asigurată prin crearea sextetului de electroni de tip benzenic, care este favorizată în comparație cu pirolul simplu, de către grupa metil.

Lucrări relativ recente [21,22 23] urmăresc obținerea unor dovezi experimentale asupra modului de desactivare caracteristic diferitelor molecule aflate în stări electronice excitate, prin intermediul spectroscopiei de emisie. Acest lucru se obține de-o parte prin varierea adecvată a compoziției gazului purtător diluîndu-l cu compuși capabili să reacționeze numai cu un anumit tip de radical (care se presupune că s-ar fi format în condițiile date de descărcare) și observarea stingerii („quenching") progresive a diferitelor tipuri de radiații corespunzătoare consumării diferitelor specii radiative.

Din aceste exemple succinte reiese utilitatea folosirii spectrelor Tesla în sens restrîns, și a spectroscopiei moleculare de emisie în sens larg, pentru caracterizarea complexă, a structurii și proprietăților combinațiilor organice.

BIBLIOGRAFIE

1. *W. Mc Wicker* și *JK Marsch* : *J. Chem. Soc.* **123**, 642.
2. *W. Mc. Wicker, JK Marsch* și *H. S. Stewart* : *J. Chem. Soc*, **123**, 817 (1923).
3. *W. Mc. Wicker, JK Marsch* și *H. S. Stewart* : *J. Chem. Soc.* **125**, 1743 (1924).
4. *W. Mc. Wicker, JK Marsch* și *H. S. Stewart* : *J. Chem. Soc.* **127**, 999 (1925).,
5. *J. B. Austin* : *Phys. Rev.* **35**, 452 (1930).
6. *L. K. Harkins* : *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 5165 (1930).
8. *J B Austin* și *O Black* : *J. Amer. Chem. Soc.* **52** 4755 (1930).
9. *Keith J Hayes* : *Phys. Rev.* **68**, 98 (1945).
10. *H. Schuler* și *L. Reinbeck* : *Z. Naturforsch.* **6a**, 160 (1951).
11. *H. Schuler* și *V. Deghuhart* : *Z. Naturforsch* **7a**, 753 (1952).
12. *H. Schuler* și *L. Reinbeck* : *Z. Naturforsch* **9a**, 350 (1954).
13. *G. W. Robinson* : *J. Chem. Phys* **22**, 1147 (1954).
14. *G. W. Robinson* : *J. Chem. Phys.* **22**, 1384 (1954).
15. *J Talley* : *J. Opt. Soc. Amer.* **42**, 982 (1952).
16. *A Millazzo* : *Experentia.* **8**, 259 (1952).
17. *A Millazzo* : *J. Chem. Soc.* **21**, 163 (1953).
18. *I Ambruș Uspekhi Khim.* **26**, 143 (1957).
19. *M Wacher* și *J Lortie* : *Compt. rend.* **1954**, 236.
20. *I Agîrbiceanu* și *M Hagiescu-Miriște* : *Bul. științ.* **8**, 667 (1956).
21. *A A Koliubin* : „*Nekotorîe voprosî experimentalnoi fiziki*", Moskva 1959_0p 67.
22. *G D Morgan* : Science Progr. **41**, 22 (1953).
23. *R Lunt, D Mahon-Smith, E P Tuffy* și *J B Corrigan* : *Proc. Int. Conf. Phys. Electr. A. Collisian*, Univ. Coll. London, p 1145 (1964).

CERCETĂRI RECENTE ÎN CHIMIA 1 — 2 DEHIDROBENZENULUI

Asistent *ANCA ANGELESCU*
Institutul Pedagogic Bucureşti

Succesele remarcabile ale chimiei organice de sinteză, concretizate în numeroase şi importante aplicaţii practice industriale, au fost şi rămîn o consecinţă a cercetărilor teoretice, a efortului cercetătorilor de a lărgi permanent orizontul cunoştinţelor în acest domeniu.

În general problemele ridicate de elucidarea unor mecanisme de reacţie — înlesnite de perfecţionarea continuă a mijloacelor de investigaţie, — conduc la rezultate a căror importanţă constă în primul rînd în faptul că deschid noi perspective, noi direcţii de cercetare, oferind posibilitatea descoperirii unor noi produşi cu structură şi proprietăţi deosebite.

Descoperirea 1—2 dehidrobenzenului sau cum se mai numeşte, a benzinului, s-a produs ca rezultat necesar al încercărilor de a explica unele mecanisme de reacţie. Acest intermediar foarte reactiv care s-a presupus că apare în unele reacţii a fost supus unui studiu sistematic de un număr însemnat de cercetători din diferite ţări. Pe baza ipotezei existenţei sale a devenit posibilă nu numai explicarea unor reacţii neelucidate dar şi îmbogăţirea materialului experimental prin sintetizarea de produşi noi şi prin descoperirea unor căi noi de sinteză.

Problema existenţei acestui compus a apărut în 1940 pe baza unor cercetări experimentale asupra flor-benzenului (1) care s-a dovedit a fi mult mai reactiv în reacţia cu fenil-litiu decît celelalte monohalogenuri de fenil. S-a obţinut din reacţie bifenil-litiu şi iniţial s-a presupus că acest fapt experimental se poate atribui efectului inductiv marcant al florului care înlesneşte substituţia hidrogenului din orto cu litiu; orto-litiu-flor benzenul format ar reacţiona în continuare cu fenil-litiu din mediul de reacţie :

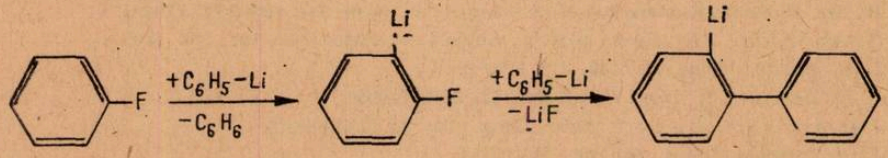


Fig. 1

Această interpretare lasă însă neexplicată marea capacitate de reacţie a florului din molecula de benzen, în cazul orto substituirii acestuia cu litiu.

G. Witting este primul care face ipoteza că reacţia decurge cu formarea unui intermediar neobişnuit, dehidrobenzenul (1). În 1955 J. D. Roberts (2) atestă această ipoteză în urma efectuării reacţiei menţionate folosind benzen marcat cu C^{14} la carbonul substituit. Ca rezultat al acestei încercări s-a obţinut bifenil marcat izotopic în două poziţii vecine, în proporţie practic egală.

Acelaşi autor, folosind tot tehnica reacţiilor cu atomi marcaţi, dovedeşte apariţia dehidrobenzenului ca intermediar în unele reacţii de substituţie nucleofilă a nucleului aromatic, însoţite de transpoziţii.

Era cunoscut faptul că în multe substituții nucleofile, noul substituent intră într-o poziție vecină cu cea ocupată de substituentul care se elimină. Asemenea transpoziții se produc mai ales în reacțiile efectuate în condiții energice cum sînt topiturile alcaline. De exemplu, la topirea cu hidroxizi alcalini p-halogenofenolii și o-halogenofenolii dau și rezorcină

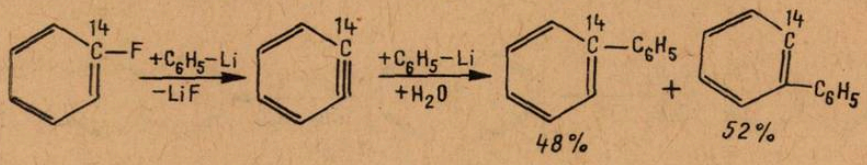


Fig. 2

pe lîngă pirocatechină și hidrochinonă care sînt produșii normali de reacție În mod asemănător, o-clortoluenul și p-clortoluenul, dau, la hidroliză energică cu hidroxizi alcalini, o mare cantitate de m-cresol.

Transpoziții de același gen au loc adesea și în reacțiile de substituție ale halogenului legat aromatic, prin acțiunea amidurii de sodiu sau potasiu în amoniac lichid. În aceste condiții o-bromanisolul conduce la m-aminoanisol. Același produs principal de reacție se obține și în cazul tratării în condiții identice de reacție a p-bromanisolului :

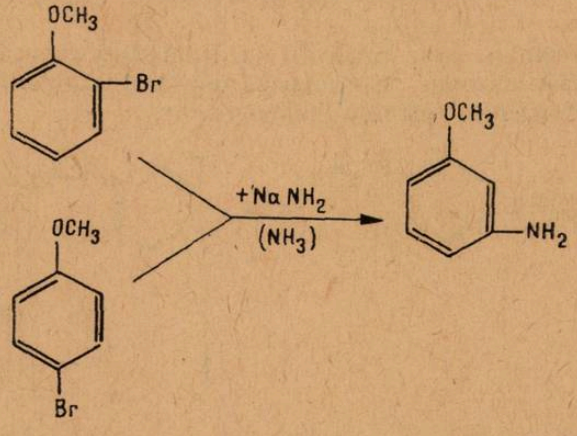


Fig. 3.

Mecanismul acestor reacții poate fi deasemeni elucidat, considerînd că se formează ca intermediar dehidrobenzenul în maniera în care J. D. Roberts în 1953 (3) consideră reacția clorbenzenului marcat cu C^{14}, cu amidura de sodiu în amoniac lichid, cînd se obține anilina cu gruparea amino distribuită uniform între atomul marcat și cel vecin cu el, conform schemei :

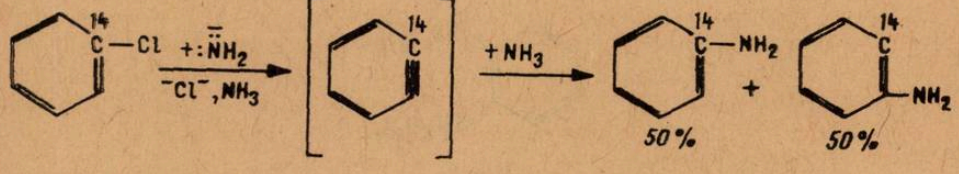


Fig. 4

Intermediari de felul dehidrobenzenului C_6H_4, conținînd o triplă legătură în moleculă se formează și în reacțiile similare ale naftalinei sau

fenantrenului, de aici termenul general de arine, atribuit acestor compuși intermediari nesaturați (4).

De exemplu, la tratarea 1 și 2 flornaftalinei cu feni-litiu se formează după carboxilarea amestecului de reacție, 1 fenil-2 naftoacidul și izomerul său 2 fenil 1 naftoacidul :

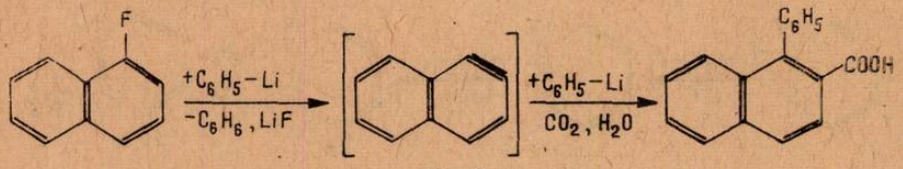


Fig. 5

G. Wittig (1) studiază atacul nucleofil al diferitelor amine asupra dehidrobenzenului. Astfel tratînd florbenzen cu fenil-litiu în prezență de dietilamină obține dietilanilină :

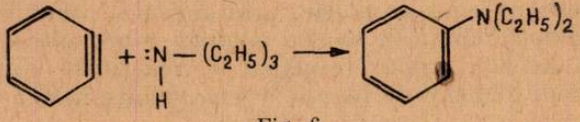
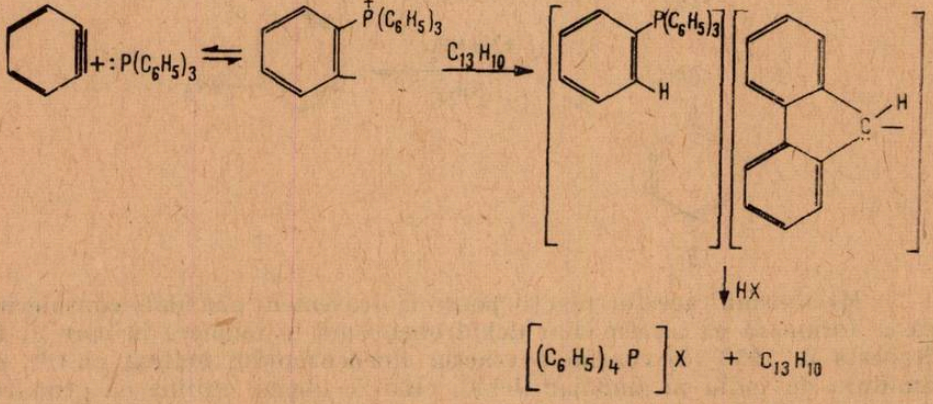


Fig. 6

Pe baza aceluiași atac nucleofil se desfășoară reacțiile cu trifenilfosfina : o-litiuflorbenzenul reacționează cu trifenilfosfina în prezența fluorenului, cu formarea tetrafenilhalogenurii :



Fosfoniu betaina formată intermediar se stabilizează în prezența trifenilborului în betaina izolabilă :

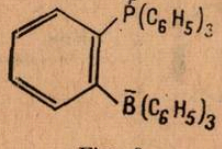


Fig. 8

Desfășurarea reacției de mai sus în sensul transformării dehidrobenzenului cu trifenilfosfină în fosfoniu betaină ca produs primar, con-

firmă polarizarea ușoară a dehidrobenzenului sub influența participantului nucleofil.

Un argument în favoarea atacului electrofil asupra dehidrobenzenului este comportarea sa față de trietilbor cînd se formează fenildietilbor conform reacției :

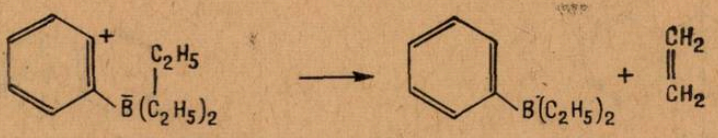


Fig. 9

G. Wittig argumentează apariția dihidrobenzenului pe o altă cale experimentală scoțînd în evidență caracterul său dienofil. (1,4—6).

Astfel, tratînd o-florbrombenzenul cu amalgam de litiu în mediu de furan care funcționează ca o dienă în sensul unei reacții Diels-Alder, el obține un aduct cu punte oxidică (p.t.56° randament 76%) care se transformă ușor, prin tratare cu acizi în alfa naftol. Obținerea acestui aduct nu poate fi explicată decît admițînd formarea intermediară a dehidrobenzenului care funcționează ca filodienă în reacția cu furanul :

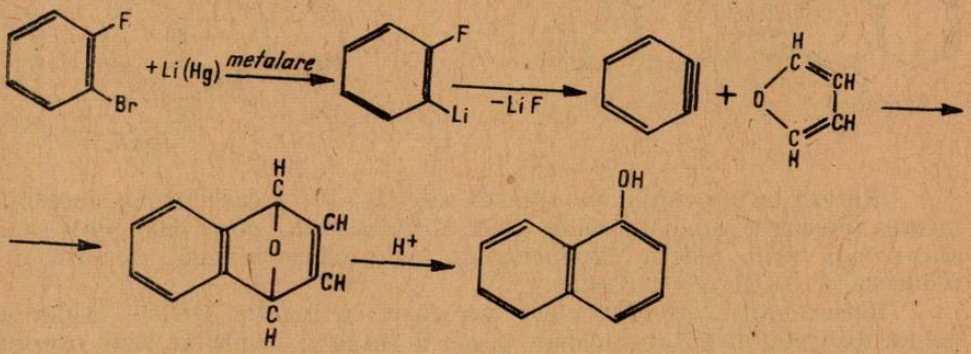


Fig. 10

Recent (7) s-a dovedit că prezența a patru substituenți fenil în 1,2 dibromotetrafenilbenzen nu împiedică formarea benzinului printr-o reacție similară celei de mai sus și nici nu influențează stabilitatea lui.

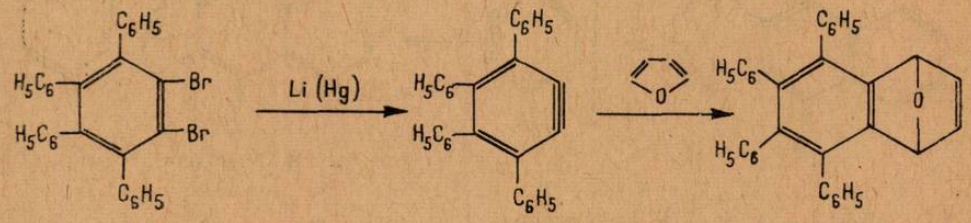
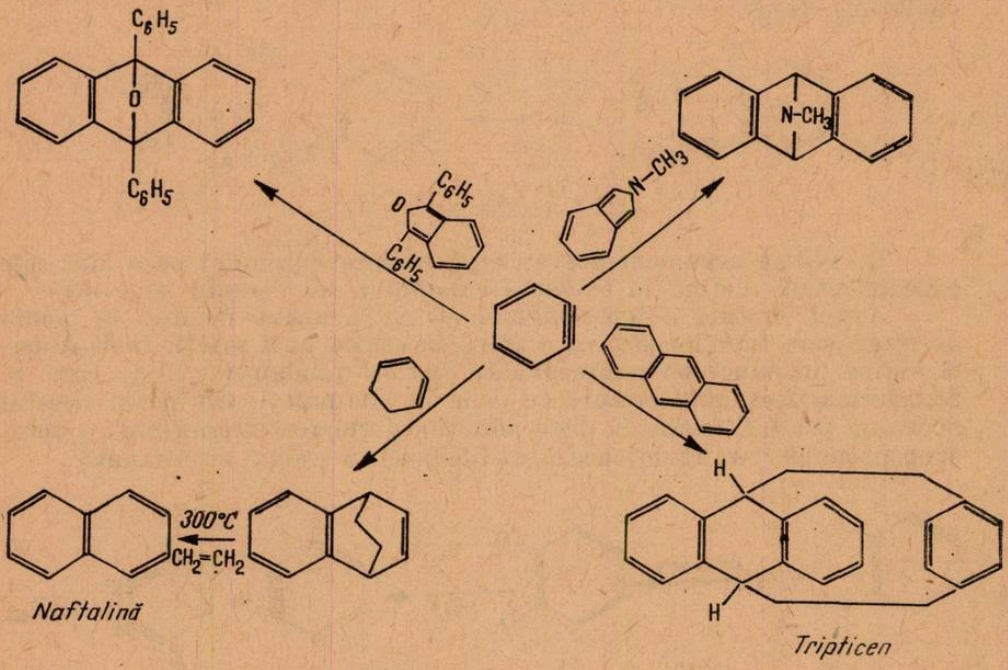


Fig. 11

Se consideră că inelele fenil adiacente nu sînt coplanare cu inelul central.

Dehidrobenzenul care rezultă în reacția dintre o-florbrombenzen și magneziu în tetrahidrofuran la fierbere a servit ca punct de plecare în

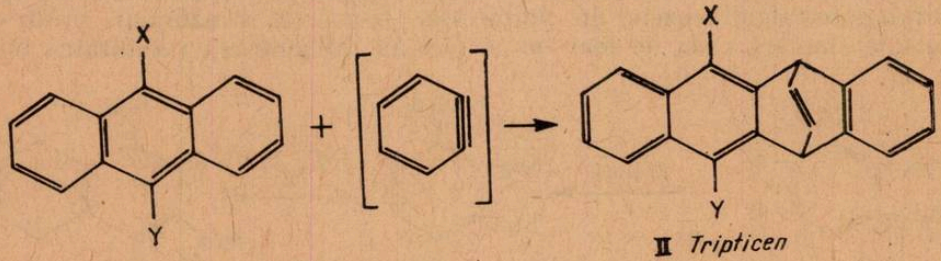
sinteza unor noi heterociclii (prin cicloadiția cumaronei di-substitute sau a indolului N substituit) sau în reacții Diels-Alder (cu cilohexadiena sau antracenul) după cum ilustrează schema de mai jos (1) :



Naftalină *Tripticen*

Sinteza tripticenului pe această cale (8—10) a suscitat un deosebit interes, deoarece era cunoscută doar obținerea lui, pe o cale mult mai anevoioasă prin reacția antracenului cu p-benzochinonă, urmată de reducere (P. D. Bartlett, 1942).

Recent, alți cercetători (11) au găsit că reacția Diels — Alder a dehidrobenzenului cu antracenul, poate decurge și printr-un atac asupra unui inel marginal din antracen, deși este cunoscut faptul că inelul central este cel mai reacționabil. Produsul obținut în acest caz corespunde reacției :



II *Tripticen*

unde : $x, y = H$ (antracen)

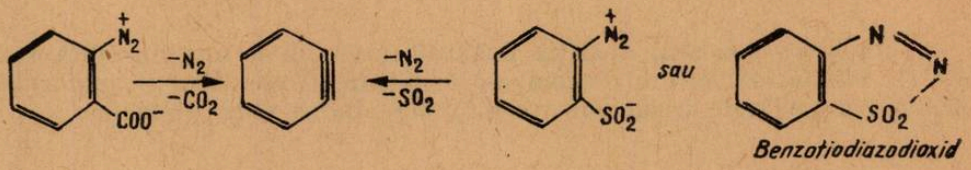
$x = CN$; $y = H$ (9 antronitril)

$x, y = CN$ (9,10 antracendicarbonitril)

$x, y = C_6H_5$ (9,10 fenilantracen)

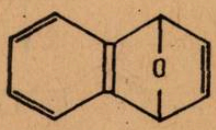
În funcție de substituenții x, y, grefați pe antracen s-au obținut proporții diferite din I sau II.

Importantă este formarea dehidrobenzenului din derivați ai benzenului conținînd în orto, două grupe care pot forma la eliminare molecule stabile. Asemenea reacții dau sărurile de diazoniu obținute din acid o-aminobenzoic (M. Stiles 1960) sau din acid o-amino benzen sulfonic (G. Wittig 1962) (1,4):

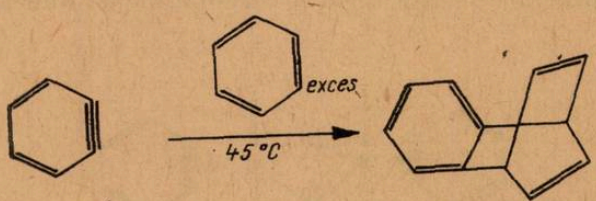


Benzotiodiazodioxid

Este interesant de remarcat că M. Stiles și R. G. Miller (12) obțin la termoliza benzen-diazoniu o-carboxilatului, în furan la fierbere, același aduct cu punte oxidică



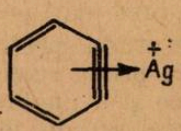
obținut pe o cu totul altă cale de G. Wittig în 1955, după cum am arătat anterior. Cu această ocazie s-a putut pune însă în evidență activitatea dienofilă intensă a dehidrobenzenului, care poate adiționa chiar benzen după schema:



Benzobarilena

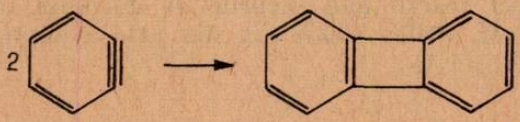
În același timp se obțin benzociclooctatetraena și bifenil.

Recent (13) s-a dovedit că în prezența ionilor de argint reacția decurge cu modificarea cantităților de produși obținuți, prin formarea unui complex benzin-argint de tipul

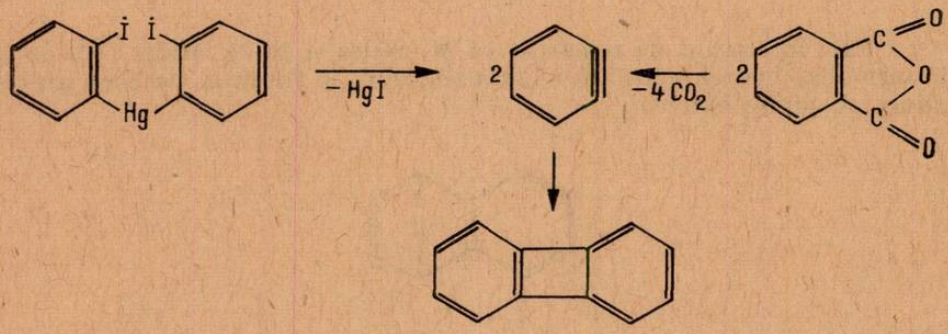


mai electrofil decît benzinul.

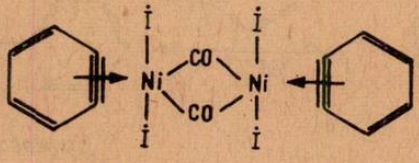
Alți cercetători (14) observă din date spectrale formarea bifenilenului la descompunerea benzendiazoniu o-carboxilatului ca urmare a reacției probabile :



În stare gazoasă, apariția dehidrobenzenului a fost dovedită tot de G. Wittig (1), care a descompus bis-o-iodfenil mercurul și anhidrida ftalică, în mediu de argon, sub vid și la 600° cînd se obține bifenilen :



Dehidrobenzenul a fost izolat și sub forma unui complex cu metale tranziționale (15) obținut din o-diiodbenzen prin tratare cu tetracarbonil de nichel la 70°. Din date spectrale (spectre de I.R, spectre de masă) se preconizează pentru π-benzin diiod μ carbonil nichel dimerul următoarea structură :



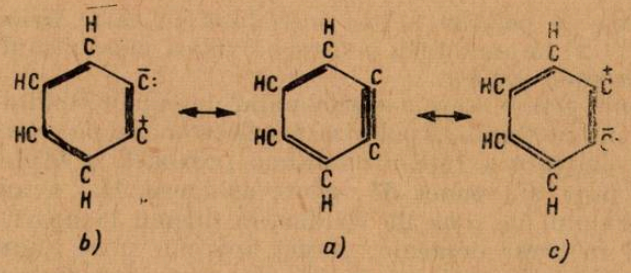
Toate aceste reacții și constatări experimentale permit posibilitatea de a caracteriza starea de legătură din dehidrobenzen printr-o mezomerie capabilă să explice reacționabilitatea sa deosebită și participarea sa la diverse tipuri de reacții.

Se știe că tripla legătură nu poate apărea în cicluri normale mai mici de C_8 din cauza tensiunii prea mari pe care ar provoca-o (3).

S-a putut însă arăta prin studii spectrale și calcule mecanic — cuantice, că molecula acetilenei, în prima stare de excitație suferă o modificare a distanțelor interatomice și a unghiurilor de valență. Acestea din urmă sînt deviate de la valoarea 180° din molecula acetilenei în stare fundamentală, la 120° ca în molecula benzenului (Ingold). Este plauzibil ca dehidrobenzenul să corespundă unei stări energetice comparabile cu prima

stare de excitaţie din molecula acetilenei, fapt ce explică marea sa reacţionabilitate.

O reprezentare grafică adecvată a dehidrobenzenului (benzin) ar fi următoarea (1,3):



La obţinerea dehidrobenzenului prin formarea sistemului de electroni 6π aromatici, orbitalii sp^2 care se eliberează la sciziunea a două legături orto C—H, rămîn în cîmpul benzenului şi se întrepătrund după cum s-a arătat în (a). Întrepătrunderea poate fi mult mai slabă datorită tensiunii inelare a dehidrobenzenului fapt care explică tendinţa de reacţie dienofilă a acestei legături şi posibilitatea de complexare cu metalele tranziţionale. În plus, în funcţie de partenerul de reacţie datorită capacităţii de deformare polară a dehidrolegăturii, aceasta poate fi reprezentată printr-una din structurile dipolare limită de mai sus, dehidroaromatele constituind aşa după cum am arătat parteneri electrofili sau nucleofili de reacţie (1).

Din această sumară trecere în revistă a celor mai importante etape în studiul dehidrobenzenului se poate conchide că pe lîngă importanţa deosebită a acestor probleme teoretice, posibilitatea pe care o oferă aceste cercetări în ceea ce priveşte explicarea unor mecanisme de reacţie, dar mai ales, posibilităţile de sinteză a unor noi produşi prin cicloadiţie constituie un aspect important şi concret, cu largi aplicaţii practice în sinteza organică.

BIBLIOGRAFIE

1. *G. Wittig* — Angew. Chem. 77, nr. 17—18, 1965 p, 752.
2. *C. D. Nenițescu* — Chimia organică, vol. I, ed. VI, p. 628.
3. *C. D. Nenițescu* — Chimia organică, vol. II, ed. IV, p. 42.
4. *C. D. Nenițescu* — Chimia organică, vol. II, ed. VI, p. 42.
5. *G. Wittig, L. Pohmer* — Angew. Chem. 67, 348 (1955).
6. *G Wittig, L. Pohmer* — Chem. Ber. 88, 1334 (1959).
7. *Seyferth Dietman* and *Menzel, Horst H A* — J. org. chem. 30, nr. 12 1965 p. 649.
8. *G. Wittig* — Angew. Chem. 68, 40 (1956).
9. *G. Wittig* — Org. Syn. 39, 75 (1959).
10. *M. Stiles, R. G. Miller* — J. Am. Chem. Soc, 82, 3802 (1960).
11. *Klauderman B. H.* — J. Am. Chem. Soc. 87 nr. 20, 1965 p. 4649.
12. *R. G. Miller, M. Stiles* — J. Am. Chem. Soc. 85, 1798 (1963).
13. *L. Friedman* — *J. Am.* Chem. Soc. 89, n 12, 1967, p. 3071.
14. *Schafer, Margaret E.* and *Berry, R. Stephen* — J. Am. Chem. Soc. 87, nr. 20, 1965 p. 4497.
15. *E. W. Gowwling, S. F. A. Kettle* and *G. M. Sharples* — Chem. Com, Ian. 1968, nr. 1.

POLARONII

de

I. ARDELEAN Cluj

Noţiunea de polaron a fost introdusă de către fizicianul sovietic S. I. Pekar [1,2] în anul 1946 pentru a explica mecanismul de conductibilitate la cristale ionice.

Polaronul este o stare a electronului de conductibilitate care apare ca urmare a interacţiunii de polarizare a electronului cu reţeaua cristalină. Starea de polarizare a reţelei cristaline provoacă o scădere a energiei electronului (este din punct de vedere energetic mai avantajoasă decît starea electronului în zona de conducţie) ducînd la apariţia unei gropi de potenţial în acest domeniu. Astfel apare o stare „autoîntreţinută" sau „autolocalizată" care constă în aceea că, localizarea electronului provoacă polarizarea reţelei cristaline, iar ultima întreţine localizarea electronului. În acest caz trebuie să avem în vedere că groapa de potenţial a stării polaronice este condiţionată numai de partea inertă a polarizării — deplasarea ionilor grei.

Dacă energia de interacţiune a electronului cu groapa de potenţial este mai mare decît energia de mişcare termică, polaronul este stabil şi numărul electronilor N_p care se găsesc în această stare este mai mare decît numărul electronilor de conductibilitate N_c [3] astfel încît :

$$\frac{N_c}{N_p} \sim \exp\left(-\frac{E_p}{K\,T}\right)$$

unde E_p este energia de formare a polaronului.

Datorită simetriei de translaţie a reţelei cristaline energia de formare a polaronului E_p este aceiaşi pentru toate stările polaronice din reţea. Aceasta înseamnă că toate stările polaronice se unifică, formîndu-se o zonă a stărilor polaronice care permite polaronilor să se deplaseze liber prin cristal. Această zonă se caracterizează prin următoarele :

1. Se găseşte sub limita inferioară a zonei de conducţie.
2. Este cu mult mai îngustă decît zona de conducţie.
3. Se deosebeşte de zona de conducţie şi prin aceia că masa efectivă a polaronului poate fi cu mult mai mare decît masa efectivă a electronului de conductibilitate obişnuit.
4. Mobilitatea polaronului poate fi cu mult mai mică decît a electronilor de conductibilitate, putînd avea şi o altă dependenţă de temperatură.

Conform calculelor teoretice [2] se ajunge la concluzia că pot exista polaroni cu legătură puternică şi cu legătură slabă. Pentru a avea polaroni cu legătura puternică este necesar ca mişcarea electronilor în groapa de potenţial să fie rapidă în comparaţie cu mişcarea ionilor grei (aproximaţia adiabatică), adică să avem

$$\frac{r_0}{v} \ll \frac{1}{\omega}$$

unde v — viteza electronului
r_0 — raza polaronului în starea fundamentală,
ω — frecvenţa limită a oscilaţiei ionilor în ramura optică. În acest

caz pentru electronul în starea fundamentală lungimea de undă de Broglie $\left(\lambda^* = \frac{\lambda}{2\pi}\right)$ este

$$\lambda^* \approx r_0 \ll \frac{v}{\omega} \equiv l$$

l fiind drumul parcurs de electron în timpul unei oscilații a ionului. În acest caz pentru energia stării fundamentale a polaronului se obține:

$$\varepsilon_{p0} = -\frac{1}{\pi^2}\alpha^2 \hbar^2 \omega \approx -\frac{1}{10}\alpha^2 \hbar^2 \omega$$

unde

$$\alpha = \frac{m^* e^4}{2\chi^* \hbar^3 \omega}$$

și m^* — masa efectivă a electronului
e — sarcina electronului
χ^* — constanta dielectrică efectivă
$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ — constanta lui Planck

Polaronul cu legătura slabă se realizează în cazul cînd lungimea de undă de Broglie este:

$$\lambda^* \ll l = \frac{v}{\omega}$$

Deoarece electronul nu poate fi localizat mai precis decît în domeniul dimensiunilor lineare λ^*, energia lui de legătură în acest caz va fi de ordinul:

$$\varepsilon_s = -\frac{e^2}{\chi^* \lambda^*}$$

Ținînd cont că celei mai mari valori a energiei îi corespunde λ^*_{maxim}, pentru energia stării fundamentale obținem:

$$\varepsilon_{s0} = -\sqrt{2}\,\alpha \hbar \omega \approx -\alpha \hbar \omega$$

Ultima relație arată că polaronul cu legătură slabă se deosebește puțin de electronul de condictibilitate obișnuit.

Analiza mai amănunțită a acestei probleme arată că polaronii cu legătura puternică se formează numai în cazul cînd $\alpha > 10$. Dar la majoritatea cristalelor ionice α este mai mare de 10, de aceia problema existenței polaronilor cu legătura slabă și puternică nu trebuie considerată ca fiind rezolvată.

De apariția stării polaronice a fost legat un alt mecanism de conduc. tibilitate electrică, numit mecanismul în salt (hopping) [3,4]. Ca să înțelegem acest mecanism ne imaginăm un polaron care se localizează lîngă un nod al rețelei cristaline. O astfel de stare nu posedă simetrie de translație, nu este stabilă și de aceia pentru starea polaronului în continuare există două posibilități:

a) Polaronul localizat, ca rezultat al efectului tunel se dizolvă în întregul cristal comportîndu-se în continuare analog cu electronul de conductibilitate obișnuit, avînd însă masa efectivă mai mare. Notăm probabilitatea unui astfel de proces cu W_1, și după cum se vede, aceasta în prima aproximație nu depinde de temperatură. Timpul efectiv în care se realizează acest proces îl notăm cu τ_1 și deoarece acesta este caracterizat de probabilitatea W_1, nu depinde de temperatură.

b) Ca urmare a oscilațiilor termice ale rețelei cristaline, în apropierea unuia dintre nodurile vecine cu polaronul studiat, se poate forma o groapă de potențial și polaronul poate s-o ocupe fără pierdere de energie (interacțiunea puternică electron-fonon). Aceasta înseamnă că interacțiunea polaronului cu oscilațiile termice a rețelei este atît de puternică încît polaronul nu poate fi considerat independent ci în interacțiune permanentă — o succesiune de salturi independente. Notăm probabilitatea acestui proces cu W_2, ea caracterizîndu-se printr-un timp efectiv τ_2. Deoarece probabilitatea de formare a unei astfel de gropi de potențial crește exponențial cu temperatura

$$w_2 \sim \exp\left(-\frac{E_p'}{K\,T}\right)$$

unde E_p' este energia necesară pentru formarea gropi de potențial libere, τ_2 o să crească de asemenea exponențial cu temperatura.

Comportarea polaronului o să depindă de concurența acestor două procese.

La temperatură destul de joasă $W_1 \gg W_2$ și $\tau_1 \ll \tau_2$ de aceia polaronul întîmplător localizat, în timpul τ_1 se va transforma în electron de conductibilitate obișnuit, deplasarea lui fiind perturbată de oscilațiile termice ale rețelei, iar mobilitatea va scădea cu temperatura. Din contră la temperatură destul de înaltă, W_2 devine mai mare decît W_1 și formarea polaronului localizat nu mai este o întîmplare. Ca urmare a creșterii intensității oscilațiilor termice foarte des o să se formeze o groapă de potențial și electronul o să se găsească în marea majoritate a timpului în ea, polaronul fiind localizat. Dacă $W_2 \gg W_1$ polaronul o să se deplaseze (prin difuzie sau sub acțiunea cîmpului) în general prin mecanismul în salt, iar mobilitatea o să crească exponențial cu temperatura

$$U \sim \exp\left(-\frac{E_p'}{K\,T}\right)$$

În realitate dependența exponențială a mobilității în cazul dat este legată de probabilitatea și energia de formare a gropii de potențial.

Mai amintim că polaronul poate să „înghețe" în apropierea unui defect de rețea, în acest caz el este echivalent cu un electron de conductibilitate obișnuit localizat în apropierea defectului.

În toate discuțiile de pînă acum am ținut cont că polaronul s-a format în urma localizării electronului de conductibilitate, dar în mod analog problema se rezolvă și pentru cazul găurilor, în care caz polaronul este însă pozitiv.

Din cele arătate rezultă că polaronii în anumite condiții pot deveni și ei purtătorii de curent. Datele obținute pentru unii semiconductori susțin acest punct de vedere. Teoria polaronului și-a găsit cea mai largă aplicare în cazul oxizilor metalelor de tranziție care au zona de conducție

îngustă [5]. Rezultatele obținute folosind mecanismul în salt indică superioritatea acestei teorii în ceea ce privește explicarea conductibilității electrice în cazul acestor oxizi.

BIBLIOGRAFIE

]1] *S. I. Pekar* : „Issledovania po electronnoi teorii cristalov", Gostechizdat, 1951.
]2] *A. I. Anselm* : „Vvedenie v teoriu poluprovodnikov", Fizmatgiz, 1962 p. 191—198.
]3] *I. S. Stilbans* : „Fizica poluprovodnikov" Sov. radio 1967, p. 190—194.
]4] *J. M. Zimar* : „Electrons and Phonons", Clarendon Press Oxford, 1960.
]5] *A. P. Schmid* : J. Appl. Phys., 39, nr. 7, p. 3141, (1968).

OBȚINEREA UNUI ÎNGRĂȘĂMÎNT IONIC COMPLEX ÎN SUSPENSIE PE BAZĂ DE BENTONITĂ

IONEL GH. CONSTANTINESCU
Șef de lucrări la I. P. B.

În dezvoltarea continuă a producției agricole un rol însemnat revine chimiei, aplicată pe scară largă în agricultură prin punerea la dispoziție a îngrășămintelor chimice, antidăunătorilor și altor produse necesare în promovarea agrotehnicii moderne.

Aportul îngrășămintelor în creșterea producției agricole este de cca. 50%, restul de 50% aparținînd măsurilor agrotehnice de lucrare și condiționare mecanică a solului, folosirii semințelor selecționate, a antidăunătorilor, etc. Corelarea acestor acțiuni asigură creșterea substanțială a producției agricole, mărirea fertilității solului în vederea exploatării intensive.

Dintre formele de îngrășăminte utilizate în agricultură un rol important revine îngrășămintelor complexe care conținînd mai multe elemente nutritive, asigură o economie în sistemul de transport, depozitare, manipulare. Acestea printr-o singură operație de încorporare în sol asigură doza corespunzătoare, cu condiția ca raportul între cele trei elemente nutritive principale azot, fosfor și potasiu să fie în conformitate cu cerințele agrotehnicii moderne ale solului și ale culturii.

Din grupa îngrășămintelor complexe, o categorie aparte, aceea a îngrășămintelor complexe în suspensie, prezintă un interes deosebit datorită cîtorva calități pe care nu le au celelalte tipuri de îngrășăminte.

Îngrășămintele complexe în suspensie pot asigura concentrații mari a elementelor nutritive principale, comparabile cu a îngrășămintelor solide; au o capacitate mare de a vehicula microelementele importante prin rolul lor biocatalitic și de reglare a raportului între elementele nutritive principale; au o capacitate mare de a încorpora elemente nutritive secundare și mai ales au o capacitate mare de a încorpora potasiul peste limita lui de solubilitate.

Îngrăşămintele în suspensie asigură o distribuţie uniformă a elementelor nutritive în sol, evitînd formarea centrilor de nutriţie, specifice îngrăşămintelor granulate.

Din punct de vedere tehnologic îngrăşămintele complexe în suspensie se remarcă prin folosirea materiilor prime ieftine şi prin reducerea procesului de fabricaţie eliminîndu-se fazele de evaporare, concentrare şi granulare.

Totuşi acestea prezintă şi unele dezavantaje, ca : posibilitate redusă de depozitare (maximum 30 de zile) ; necesitatea de a recircula din cînd în cînd suspensia pentru evitarea sedimentării îngrăşămintelor pe care le conţine ; creşterea cristalelor în timpul depozitării ; necesitatea de a se utiliza pompe de noroi antiacide şi dificultăţi legate de aplicarea lor în sol.

Ţinînd cont de materiile prime utilizate, îngrăşămintele în suspensie se pot clasifica în :

1) Îngrăşăminte pe bază de acid ortofosforic ;
2) Îngrăşăminte pe bază de superfosfat triplu ;
3) Îngrăşăminte pe bază de acid azotic şi fosfat brut ;
4) Îngrăşăminte pe bază de acid superfosforic ;
5) Îngrăşăminte pe bază de uree şi azotat de amoniu.

Pentru stabilizarea suspensiilor în vederea împiedecări sedimentării lor cît şi pentru o mai bună omogenizare, se întrebuinţează substanţe coloidale. Dintre acestea cele mai bune rezultate le-au dat argilele coloidale.

Determinări experimentale

Experimentările au condus la obţinerea unui îngrăşămînt complex în suspensie prin atacul nitric al rocii fosfatice amonizate la care s-a adăugat clorură de potasiu. Studiul experimental s-a axat pe stabilirea parametrilor optimi în cadrul celor trei faze ale procesului :

Faza I *Atacarea rocii fosfatice*

— Influenţa concentraţiei acidului azotic ;
— Influenţa raportului între acid şi rocă ;
— Influenţa temperaturii.

Faza II *Amonizarea*

— Influenţa pH-ului ;
— Influenţa raportului $NH_3 : HNO_3$.

Faza III *Stabilizarea suspensiei*

— Influenţa stării de agregare a agentului de suspendare ;
— Influenţa raportului îngrăşămînt — agent de suspendare.

Materiile prime folosite în experimentări au fost : fosfarită de Vietnam cu 34% P_2O_5, acid azotic, amoniac soluţie de 25%, bentonită de Valea Chioarului (SiO_2 75% ; Al_2O_3 14% ; Fe_2O_3 1,6% ; CaO 1,1% ; MgO 2,4%) şi clorură de potasiu cu 62% K_2O.

În stabilirea parametrilor din prima fază, s-a folosit de comun acord cu practica industrială, un timp de contact între fosfarita de Vietnam şi acidul azotic, de 2 ore.

S-a lucrat cu acid azotic de concentrații : 31%, 41%, 51%, 61% la raporturi (R) între rocă și acid de 5/1 ;8/1 ;10/1.

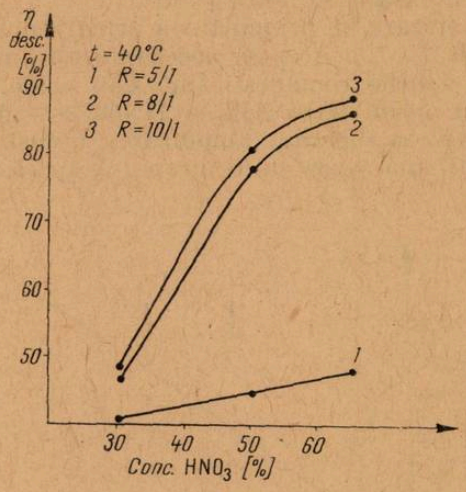


Fig. 1 = Variația randamentului de descompunere a rocii în funcție de concentrația HNO_3 și raportul acid/rocă la o temperatură de 40°C

În diagrama din fig. 1 sînt exprimate rezultatele obținute în determinările efectuate la o temperatură de 40°C.

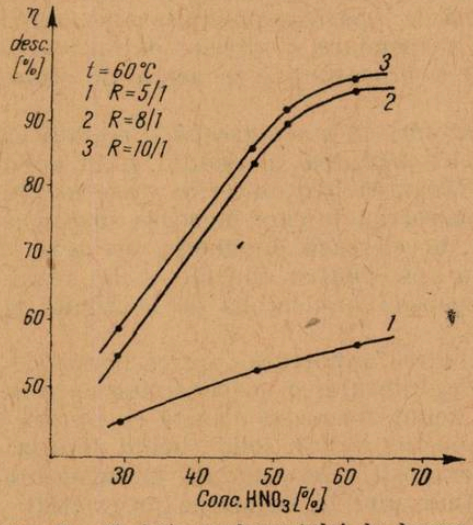


Fig. 2 = Variația randamentului de descompunere a rocii în funcție de concentrația HNO_3 și raportul acid/rocă la o temperatură de 50°C.

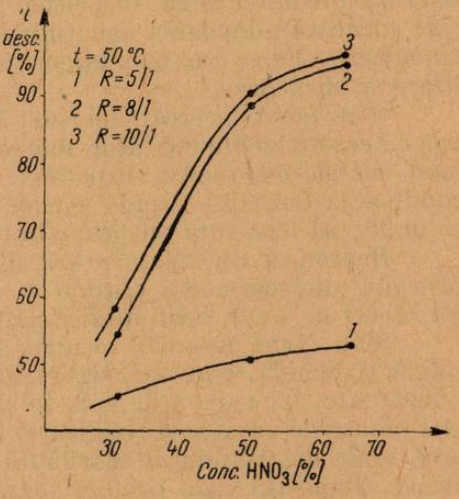


Fig. 3 = Variația randamentului de descompunere a rocii în funcție de concentrația HNO_3 și raportul acid-rocă la o temperatură de 60°C.

În diagramele din figurile 2 și 3 sînt redate rezultatele obținute, la temperaturile de lucru de 50°C și respectiv de 60°C.

Condițiile optime de atac ale rocii cu acid azotic, desprinse din determinări, sînt :
temperatura 50—55°C, concentrația acidului azotic 60—62%, raportul R acid-rocă 8/1 pentru timpul de atac 2 ore.

În faza de amonizare, în principal s-a urmărit obținerea unui produs al cărui pH să fie de 7—7,5. Această necesitate este impusă de faptul că în majoritatea lor solurile românești sînt slab acide. Pentru obținerea acestui pH raportul optim între NH_3 și HNO_3 este de 1,2 :1 (Fig. 4). Temperatura la care s-a efectuat amonizarea a fost de 50—55°C. S-a observat că la un pH mai mare de 8 începe să apară ca produs nedorit $Ca_3 (PO_4)_2$.

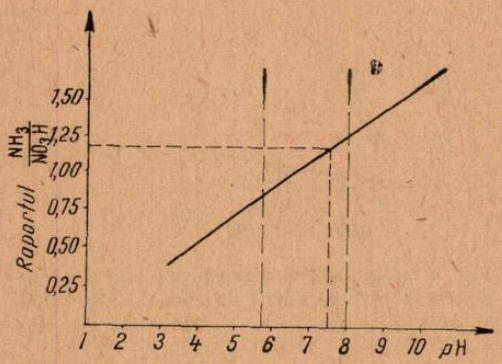


Fig. 4 = Variația pH-ului în funcție de raportul $NH_3 : NO_3H$

Pentru preîntîmpinarea formării unor macrocristale, se poate proceda la preamonizarea suspensiei pînă la apariția precipitatului, după care urmează adăugarea agentului de suspendare și ulterior definitivarea amonizării. Faza cea mai importantă a procesului este aceea de stabilizare a suspensiei.

S-au făcut încercări folosind bentonită în stare uscată și tratată cu apă. Aceasta gelificînd ușor mărește viscozitatea sistemului și în acest mod întîrzie depunerea suspensiei. Adăugarea bentonitei în stare uscată conduce la formarea rapidă a unor macrocristale care îngroașă suspensia și în loc să-i asigure suspensivitatea, accelerează depunerea acesteia.

Bentonita tratată în prealabil cu apă, pentru umflare, a dat rezultate mulțumitoare. S-a obținut o suspensie convenabilă de bentonită la un raport de 1 :12, bentonită—apă.

S-au făcut încercări pentru stabilirea raportului optim între faza solidă și lichidă, care să asigure îngrășămîntului o suspensivitate corespunzătoare. Un raport de 1 :2, solid : lichid, formează o pastă cu proprietăți reduse de curgere și fluidizare. Raportul de 1 :4, solid : lichid diluează prea mult îngrășămîntul scăzîndu-i compoziția procentuală în substanțe active. Raportul care conferă îngrășămîntului în suspensie proprietățile cele mai bune este de 1 :3, solid : lichid.

S-au făcut încercări pentru stabilirea cantităților optime de agent de suspendare care trebuie adăugat îngrășămîntului pentru stabilizare. Din diagrama prezentată în fig. 5 rezultă că pentru un adaus de 3%, agent de suspendare, îngrășămîntul rămîne în suspensie peste 6 zile, timp suficient pentru transport și distribuire pe sol.

Determinarea compoziţiei îngrăşămîntului în suspensie indică raportul N :P :K de 13,55 :9,52 :0.

Pentru introducerea celui de al treilea element nutritiv, potasiul, s-au făcut încercări utilizînd săruri de potasiu în formă cristalină sau soluţii suprasaturate. Adăugarea lor s-a făcut în timpul amonizării. Proprietăţile suspensiei s-au îmbunătăţit, timpul de depunere mărindu-se cu încă 10 ore.

Analiza îngrăşămîntului complex în suspensie indică compoziţia N :P :K de 11,51 :8,95 :7,45.

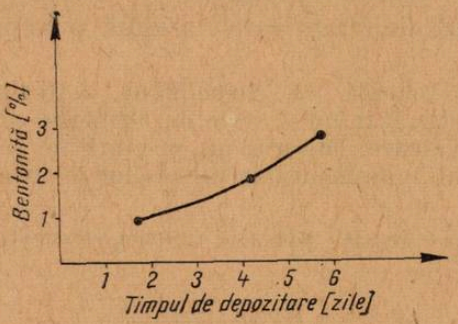


Fig. 5 = Variţia timpului de depozitare în funcţie de cantitatea de bentonită adăugată îngrăşămîntului.

Urmărindu-se modul cum se face decantarea îngrăşămîntului complex în suspensie (Fig. 6), obţinut în condiţiile aplicării parametrilor optimi determinaţi, se constată că pentru o depozitare îndelungată (peste 6—8 zile) vasele de depozitare trebuiesc prevăzue cu agitatoare.

Eficienţa îngrăşămîntului complex în suspensie a fost verificată în cadrul unor probe biologice de scurtă durată.

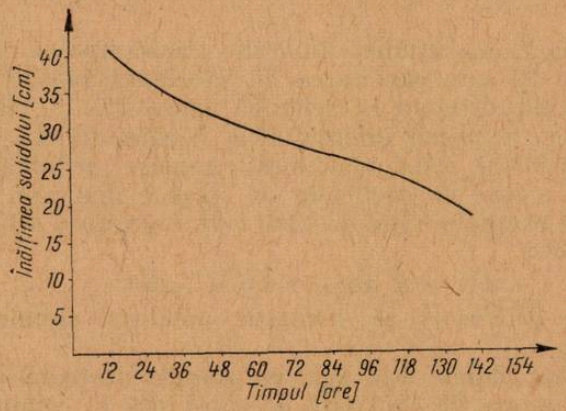


Fig. 6 Variaţ punerii solidului în timp.

Rezultatele arată că creşterea plantelor de porumb, pentru probele la care a fost adăugat îngrăşămîntul complex în suspensie, este superioară probelor la care s-a adăugat îngrăşămînt în forma clasică N.P.K.

Vetificînd utilitatea practică a îngrăşămîntului complex în suspensie, putem afirma că obţinerea unui asemenea îngrăşămînt este rentabilă.

Concluzii :

Îngrășămîntul complex în suspensie obținut în condițiile indicate în prezenta lucrare, prezintă următoarele caracteristici.

— Procesul tehnologic de fabricație nu necesită instalații speciale ;

— Folosește materii prime ieftine ;

— Dozajul între elementele nutritive se găsește într-un raport convenabil față de necesitățile solului ;

— Are o bună fluiditate care-i asigură o împrăștiere corespunzătoare în sol ;

— Bentonita folosită ca suspendant, datorită compoziției sale chimice, aduce în îngrășămînt o serie de elemente nutritive secundare și microelemente de valoare. Datorită proprietății de schimb ionic ea aduce un aport substanțial în desfășurarea proceselor în sistemul plantă — sol — îngrășămînt.

— Deasemeni, datorită pH-ului neutru, servește și ca amendament.

FUNCȚII CARACTERISTICE IN TERMODINAMICĂ

de lect. univ. dr. COSMA C. TUDOSE — Galați

urmare din numărul trecut

6. Forma funcțiunilor caracteristice la variații de substanță. Potențialul chimic.

Pînă acum am studiat funcțiile caracteristice pentru sistemele termodinamice în care cantitatea de substanță rămîne neschimbată.

Atunci cînd sistemul își schimbă cantitatea de substanță, trebuie ca în ecuația ce exprimă diferențialele fiecărei funcții caracteristice să introducem termenul, $\mu\, dn$, unde n este numărul de kilomoli ai substanței sistemului iar μ este un coeficient de proporționalitate.

Astfel de exemplu expresia (2.6) care reprezintă diferențiala energiei interne, devine :

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu dn \qquad (6.1)$$

Mărimea $\mu = (\partial U/\partial n)_{S,V}$ se numește potențial chimic sau potențial termodinamic.

Potențialul chimic este egal cu energia necesară pentru a adăuga sistemului o unitate de cantitate de substanță în condițiile unui proces reversibil, la entropie și volum constant.

Expresii asemănătoare cu (6.1) se pot obține și pentru celelalte funcții caracteristice, astfel :

$$dG = T\,dS + V dp + \mu dn \qquad (6.2)$$

$$dF = -S dT - p\,dV + \mu dn \qquad (6.3)$$

$$d\Phi = -S dT + V dp + \mu dn \qquad (6.4)$$

În felul acesta, potențialul chimic se poate scrie :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n}\right)_{T,p} \tag{6.5}$$

adică potențialul chimic μ reprezintă derivata parțială a oricărei funcții caracteristice în raport cu numărul de kilomoli ai corpului, pentru valorile constante ale parametrilor independenți corespunzători.

Semnificația potențialului chimic poate fi pusă în evidență cu ajutorul ultimului termen din expresia (6.5).

Dacă notăm cu u,s și v energia internă, entropia și volumul unui kilomol de substanță, se obține pentru entalpia liberă dată de (5.1), expresia :

$$\Phi = U - TS + pV = n\,u - n\,Ts + npv$$

care prin diferențiere în raport cu n în condițiile cînd T și p sînt constante, conduce la faptul că :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = u - Ts + pv \tag{6.6}$$

Dacă $\varphi\,(T,p)$ reprezintă entalpia liberă a unui kilomol de substanță, $\Phi = n\,.\,\varphi$ și în baza ultimului termen din (6.5) și a expresiei (6.6) rezultă :

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n}\right)_{T,p} = u - Ts + pv = \varphi \tag{6.7}$$

adică potențialul chimic al unei substanțe se poate defini ca fiind egal cu entalpia liberă a unui kilomol de substanță.

Ecuațiile (6.1) — (6.4) se referă la cazul unui sistem omogen. Ele pot fi ușor generalizate pentru cazul unui sistem complex, compus din cîțiva componenți omogeni.

În baza proprietății de aditivitate a funcțiilor caracteristice, aceste ecuații iau forma :

$$\mathrm{d}U = \quad T\,\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}n_i \tag{6.8}$$

$$\mathrm{d}G = \quad T\,\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}n_i \tag{6.9}$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}n_i \tag{6.10}$$

$$\mathrm{d}\Phi = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}n_i \tag{6.11}$$

Aici n_i reprezintă numărul de kilomoli din componentul i, iar μ_i, este potențialul chimic al aceluiași component.

Pentru cazul considerat mai sus, expresia (6.7) devine :

$$\Phi = n_1\,\mu_1 + n_2\,\mu_2 + \ldots = \sum_i n_i\,\mu_i \tag{6.12}$$

Diferențiala ultimei expresii este :

$$\mathrm{d}\Phi = \sum_i \mu_i\ \mathrm{d}n_i + \sum_i n_i\ \mathrm{d}\,\mu_i \tag{6.13}$$

Combinînd (6.13) cu (6.11) se găseşte : (6.14)

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + \sum_i n_i \mathrm{d}\ \mu_i = 0_0 \qquad (6.14)$$

sau pentru o transformare izoterm — izobară :

$$\sum_i n_i \mathrm{d}\ \mu_i = 0 \qquad (6.15)$$

Ecuaţia (6.15) se numeşte *ecuaţia Gibbs — Duhem.*

7. Transformarea derivatelor funcţiilor caracteristice. Ecuaţiile lui Maxwell.

Rezultatele expuse mai sus pot fi formulate pe scurt astfel : există patru funcţii caracteristice :

$$U \qquad G = U + pV$$

$$F = U - TS \qquad \Phi = G - TS = U - TS + pV$$

care sînt definite prin următoarele patru expresii diferenţiale :

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \qquad \mathrm{d}G = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \qquad \mathrm{d}\Phi = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$$

Cu ajutorul derivatelor iniţiale ale funcţiilor caracteristice scrise mai sus, se pot obţine o serie de ecuaţii care au largi aplicaţii în practică.

Într-adevăr dat fiind faptul că funcţiile caracteristice studiate sînt funcţii de stare, ele sînt diferenţiale totale exacte :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \qquad (7.1);$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \qquad (7.2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad (7,3);$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (7.4)$$

Am obţinut în felul acesta ecuaţiile lui Maxwell.

Cu ajutorul ecuaţiilor lui Maxwell, se pot stabili cîteva relaţii foarte importante pentru chimia fizică, numite ecuaţiile lui Clapeyron. Aceste ecuaţii au largi aplicaţii în special la studiul transformărilor de fază.

Pentru a deduce aceste ecuaţii vom exprima variaţia cantităţii de căldură a unui proces în două moduri :

$$\mathrm{d}Q = C_v \mathrm{d}T + l\,\mathrm{d}V \qquad (7.5)$$

$$\mathrm{d}Q = C_p \mathrm{d}T + h\,\mathrm{d}p \qquad (7.6)$$

unde C_v și C_p reprezintă căldurile specifice la volum și respectiv la presiune constantă,

l — căldura latentă de dilatare la $T = \text{const}$,

h — căldura latentă de compresie la $T = \text{const}$.

Pentru $T = \text{const}$, rezultă din (7.5), $\mathrm{d}Q = l\,\mathrm{d}V$. Stim că $\mathrm{d}Q = T\mathrm{d}S$, adică $l\,\mathrm{d}V = T\,\mathrm{d}\,S$ și

$$l = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

sau ținînd seama de (7.3) se obține :

$$l = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{7.7}$$

care reprezintă prima ecuație a lui Clapeyron.

Pentru $T = \text{const.}$, rezultă din (7.6) : $\mathrm{d}Q = h\,\mathrm{d}p$ sau $h\,\mathrm{d}p = T\mathrm{d}S$ adică $h = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_S$ sau ținînd seama de (7.4) se obține :

$$h = -\,T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{7.8}$$

care reprezintă cea de a doua ecuație a lui Clapeyron.

BIBLIOGRAFIE

1. *Bazarov P. I.* — Termodinamica, București, 1962.
2. *Bărbulescu N.* — Revista de fizică și chimie, seria A, Nr. 1 1965.
3. *de Boer J.* — Thermodynamics, Pergamon Press, London 1959.
4. *Caraperiant H M* — Termodinamica chimică, București 1953.
5. *Gaboș Z.* — Termodinamica fenomenologică.
6. *Handbuch der Physik*,vol.III/2, — Prinzipien der Thermodinamik und Statistik, Berlin 1959
7. *Joos G.* — Lehrbuch der tehoretischen Physik, Leipzig, 1964.
8. *Leontovici A. M.* — Introducere în termodinamică, București 1954.
9. *Macke W.* — Thermodynamik und Statistik, Leipzig, 1963.
10. *Nozdrev F. V.* — Curs termodinamiki, Moskva 1961.
11. *Prigogine I.* — Chemical Thermodynamics, London 1954.
12. *Procopiu St.* — Termodinamica, Iași 1949.
13. *Sălceanu C.* — Curs de fizică moleculară, căldură și termodinamică, Timișoara 1965.
14. *Tudose C.* — Revista de fizică și chimie, seria A Nr. 3 1967.
15. *Vucalovici P. M. Novicov,* — Termodinamica tehnică vol. I. București 756.

CU PRIVIRE LA CĂILE DE CONTAMINARE RADIOACTIVĂ DATORITĂ UNOR MATERIALE DE CONSTRUCȚIE

SAVEANU L.,[1] *ANTON V.*,[2] *SAVEANU E.*,[3] și *CIOBANU E.*,[4]

O serie de roci cu radioactivitate naturală ajung uneori în componența materialelor de construcție pentru locuințe sau clădiri publice. Dacă, de exemplu aceste roci intră în compoziția planșelor sau pereților din beton ale încăperilor încălzite cu radianți, prin microfisurile și porozitățile dilatate ale betonului are loc o degajare de radon care rezultă din dezintegrarea elementelor radioactive conținute în rocă.

Concentrația instantanee de radon degajat în timpul t poate fi exprimată printr-o funcție explicită de timp:

$$C = a\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad (1)$$

în care

a = constantă depinzînd de concentrația de radiu din rocă;

k_1 = constantă depinzînd de viteza de formare a radonului din radiu;

k_2 = constantă depinzînd de viteza de trecere a radonului în radiu A.

Știind că timpul de înjumătățire pentru radiu este 1590 ani pe cînd pentru radon este de 3,83 zile, constanta k_1 este foarte mică în raport cu k_2 așa că relația (1) se poate scrie:

$$C \cong a\frac{k_1}{k_2}(1 - e^{-k_2 t}) \qquad (2)$$

Relația (2) arată că la radon concentrația variază după o curbă complimentară curbei care reprezintă funcția de dezintegrare a acestuia. De asemenea din relația (2) se deduce că în 30 de zile concentrația radonului ajunge la 99,5% din valoarea maximă posibilă. După 10 zile concentrația de radon ajunge 85,5% iar după 5 zile ajunge 59,4% din concentrația maximă.

Deci după puține zile, chiar cînd construcția este neîncălzită, concentrația de radon acumulat în golurile interioare, porozitățile și microfisurile betonului ce nu străbat spre mediul ambiant, este destul de importantă.

De îndată ce însă datorită unui sistem de încălzire se ridică temperatura planșeului sau peretelui de beton, printr-un proces de dilatare termică intervine „deschiderea" microfisurilor și a microspațiilor „închise", iar radonul acumulat în interiorul acestora, în masa de beton neîncălzit se degajă de aci în camera sau spațiul închis din clădire.

În lucrarea [1] se menționează că în aerul unei camere de locuit cu un planșeu de beton format din roci cu o concentrație medie de uraniu

---

[1] Dr. Docent în științe, Profesor Institutul Pedagogic Constanța
[2] Cercetător la Institutul de Fizică Atomică
[3] Asistent Institutul Politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej" București
[4] Asistent Institutul Pedagogic Constanța.

de 0,008%, încălzit prin radiații la 58°C, a rezultat o concentrație de $1{,}4.10^{-10}$ C/l.

Interesante experiențe au fost efectuate de *Gabrysh A. P.* și *Davis F. J.* [2] în scopul determinării efectului încălzitii betonului asupra creșterii debitului de degajare a radonului în spațiile închise.

Pentru aceasta, părți de roci conținînd minereuri slab radioactive au fost fărîmițate și măcinate, transformate în pastă și apoi mulate sub formă de manșon cilindric în jurul unui tub de sticlă prin care s-a trecut un curent continuu de apă fierbinte. În felul acesta s-a încălzit manșonul concentric, mulat din minereuri slab radioactive. Radonul degajat, este colectat într-un tub de sticlă de diametru mai mare, montat concentric în jurul tubului de sticlă cu manșon de minereu.

Determinările experimentale au constatat un spor mediu al concentrației de radon de aprox. 40% pentru o creștere a temperaturii de 20,6°C. De aci rezultă importanța rolului încălzirii betonului în care este inclus minereul radioactiv, asupra creșterii efectului său nociv.

Importanța deosebită a încălzirii conglomeratului asupra debitului de degajare a radonului rezultă și din lucrarea [3] în care autorul ei Rockwood N. afirmă: „Este desigur cunoscut că elementele radioactive sînt dispersate mult în roci obișnuite și în minerale, dar se crede în general că cantitățiile din aceste elemente sînt mici pentru a putea fi luate în considerație. Se pare că totuși nu aceasta e situația". În continuare N. Rockwood citează dintr-un articol intitulat: „Determinarea emanației de radon din rocile carbonate și pericolul lor potențial în materialele de construcție", publicat în revista Societății americane pentru încercări de materiale „Materiale Research and Standards", din aprilie 1962: „S-a constatat că ridicarea temperaturii betonului ce conține în mici proporții radiu, degajă o mare cantitate de gaz radon din microfisurile lărgite ale conglomeratului".

De altfel și în cazul atmosferiei, factorii climatologici și în special temperatura fac în general să varieze radioactivitatea atmosferică oarecum cu altitudinea.

În lucrarea [4] se dau rezultatele unei serii de măsurători făcute în acest sens pe un perimetru destul de larg în jurul orașului Catania (Sicilia). S-a constatat aci că în timpul verii, la o distanță de 10 m de la sol, există o radioactivitate continentală variabilă periodic cu perioada T = 24 ore, a cărei valoare medie este de aprox. 1000 ori mai mare ca radioactivitatea la aceeași înălțime dar deasupra mării.

Pe o arie destul de largă a muntelui Etna s-a găsit în timpul lunilor de vară o concentrație medie de radon oscilînd zilnic între $(2 - 50) \cdot 10^{-13}$ curie/litru.

Radioactivitatea aerului cuprins într-un spațiu închis, anume într-o cavitate subpămînteană săpată în adîncimea rocii vulcanice a muntelui Etna a fost măsurată și apreciată la o valoare medie aproximativ egală cu valoarea minimă a concentrației de mai sus.

Pe de altă parte, consultînd lucrarea [5] obținem date asupra cercetărilor făcute de autorii respectivi în Antarctica la baza Baudouin, unde a fost măsurată radioactivitatea atmosferică continentală la o distanță de cel puțin 10 km de la litoral. S-a constatat o radioactivitate foarte redusă în atmosfera arctică, fiind de același ordin de mărime cu cea de deasupra oceanelor de la diferite latitudini. Deși concentrația medie a

uraniului în rocile continentului antarctic poate fi considerată ca fiind de un acelaşi ordin de mărime ca şi în celelalte continente, totuşi din cercetările făcute rezultă că aci radioactivitatea atmosferică este considerabil redusă, fiind cea mai redusă de pe întreaga emisferă.

La noi în ţară s-au făcut de asemenea cercetări legate de studiul radioactivităţii atmosferice. Astfel, în lucrarea [6] comunicată la primul simpozion de Igiena Radiaţiilor Ionizante, care a avut loc la Timişoara în 1965, se arată că ionizarea a crescut începînd din 1957 a atins un maxim în 1958 — 1959 şi apoi a început să scadă moderat fără să mai atingă însă nivelul dinainte de 1957.

De asemenea în lucrarea [7] autorii evaluează nivelul de contaminare al oraşului Timişoara, cu precipitaţii radioactive provenite din atmosferă în urma exploziilor nucleare experimentale efectuate pe glob. Din cercetarea activităţii totale beta a apelor de ploaie căzute deasupra oraşului în perioada 1963 — 1965, s-a constatat o scădere considerabilă a activităţii în anii 1964 — 1965 faţă de 1963.

Dar nu numai betoanele din planşe şi pereţi pot prezenta un pericol pentru persoanele care petrec un timp relativ îndelungat în încăperile respective. Un caz de noxă potenţială îl constituie, spre exemplu, radioactivitatea naturală a smalţurilor plăcilor de faianţă, ceramică sau ale diferitelor dale de construcţie, cu care deseori se căptuşesc pînă la o anumită înălţime pereţii încăperilor, în special ai laboratoarelor, sau se construiesc sobele de încălzit locuinţele.

Precum rezultă din lucrarea [8], într-o încăpere de dimensiunile 1,29 × 2,86 × 3,00 m^3, căptuşită pe cei patru pereţi, de la planşeu pînă la 1,79 m înălţime, cu plăci de faianţă acoperite cu un strat de smalţ pînă la 0,8 mm grosime, contorul montat în centrul camerii la 1 m înălţime de la planşeu, a indicat un număr de 3500 dezintegrări pe minut, adică aproximativ de 10 ori fondul normal.

S-a dovedit că întreaga activitate suplimentară este cauzată de smalţul plăcilor de faianţă, care, analizat prin difracţia razelor X, a fost identificat a fi la origină wilemit cu un mic procentaj de uraniat de sodiu(Na_2UO_4) care prin ardere a dat 75 — 85% U_3O_4, tetraoxid de uraniu care a constituit sursa radiaţiilor.

În Suedia s-a constatat că în cel de al 6-lea deceniu al secolului nostru, a crescut considerabil frecvenţa folosirii în construcţii de locuinţe a rocilor cu conţinut de uraniu.

Făcîndu-se măsurători sistematice, s-a determinat variaţia cu locul a radioactivităţii în cadrul camerelor de locuit: aceasta a fost găsită mare în apropierea pereţilor, a podelei-planşeu de beton şi a tavanului. Nu s-a constatat la locuinţele cercetate o variaţie a concentraţiei de radon cu înălţimea de la suprafaţa pămîntului, de la etaj la etaj. Variaţia în timp a acestei concentraţii acceptă o perioadă de 24 ore. Cercetări făcute la 62 locuinţe şi 26 pivniţe situate pe un perimetru destul de larg, au dat pentru concentraţia în radon a încăperilor o medie cotidiană variabilă cu locul, cuprinsă între limitele [9]:

$$(0{,}03 - 50)\cdot 10^{-15}\,\frac{\text{curie}}{\text{cm}^3} = (0{,}03 - 50)\cdot 10^{-12}\,\frac{\text{curie}}{\text{litru}}$$

Din ansamblul de material documentar cercetat, s-au prezentat aci cazurile mai caracteristice, care ilustrează aspectul actual al problemei.

S-a remarcat importanța încălzirii betonului pentru degajarea radonului și s-au dat chiar unele date concrete în cazul încălzirii prin radianți. Este adevărat că încălzirea prin radianți, exercită o dilatare mai accentuată a microfisurilor și porozităților, dar aceasta nu înseamnă că putem nega efectul altor sisteme de încălzire a încăperilor, fie prin sobe, fie cu încălzire centrală, folosite în mod curent. De altfel, spre exemplu, un perete interior, situat între două încăperi încălzite, avînd de ambele părți cîte o sobă sau cîte o pereche de radiatoare suferă o încălzire cam de același ordin de mărime ca și în cazul sistemului de încălzire prin radianți.

O încălzire mult mai intensă a materialelor de construcție cu radioactivitate naturală poate interveni în cazul cînd asemenea materiale sînt conținute în pereții sau planșeurile din imediata vecinătate a marilor cuptoare industriale, cînd canalele de fum sau ale gazelor fierbinți trec prin masive de beton conținînd substanțe radioactive. În asemenea cazuri emanația radonului este mult intensificată prin efectul termic.

Efectul nociv al radioactivității chiar reduse a materialelor de construcții trebuie neapărat luat în considerație, aceasta întrucît frecvența prezumtivă a cazurilor posibile este relativ mare și apoi conținutul în uraniu al rocilor respective poate fi relativ bogat.

Ceea ce ne determină să dăm o atenție deosebită ipotezei că radioactivitatea acestor materiale de construcții are un efect nociv asupra organismului omenesc, este faptul că noxa se creează în virtutea a două legi : legea acumulărilor cantitative în timp /10/ și cea a suprapunerii efectelor radioactive, care pot da unele surprize nebănuite.

Într-adevăr, dacă se ia în considerație cîte din cele 24 ore ale zilei le poate petrece un om în camera sa de locuit sau în cea de lucru, ne dăm seama de importanța integrării în timp a efectelor unei radioactivități chiar reduse.

Suprapunerea în timp a efectelor mai multor surse de radiație duce în sinteză la un efect sinergic al radiațiilor asupra organismelor.

Într-adevăr, în condițiile încăperilor mărginite de elemente de construcție radioactive, pe lîngă iradierea acestora și iradierea cvasiconstantă atmosferică datorită fondului cosmic, mai intervin cu caracter aditiv și alte ocazii, uneori inevitabile, de iradiere.

O primă atenție trebuie dată iradierilor provenite de la zăcămintele de substanțe radioactive din scoarța terestră. Or, efectul ar fi important pentru muncitorii lucrînd în subteran cu diferite roci radioactive.

La efectul iradierilor menționate, se mai poate adăuga de la caz la caz, mai mult sau mai puțin incidental, efectul unei iradieri suplimentare fie datorită mijloacelor moderne de diagnostic medical prin radioscopii sau radiografii Rontgen, fie datorită unui tratament sau unei manipulări cu izotopi radioactivi folosiți azi în multiple domenii, sau datorită altor cazuri de iradiere (administrarea de ape potabile radioactive, contaminări ale atmosferei pe de urma unor explozii nucleare, lucrări de gamadefectoscopie, lucrări cu vopsele fosforescente radioactive, lucrări de radiochimie, cadrane fosforescente la ceasornice etc.).

În lucrarea [11] autorii arată rezultatele determinării activității alfa din diferite probe recoltate sistematic în întreprinderea „Electrofar' din București :

$$\text{pentru probele de aer } 3 \cdot 10^{-12} - 10^{-10} \frac{\mu C}{cm^3}$$

pentru probele de pe suprafețele de lucru

$$1{,}3 \cdot 10^{-10} — 6{,}5 \cdot 10^{-7} \frac{\mu C}{cm^2}$$

pe mănușile de lucru $1 — 2 \cdot 10^{-7} \frac{\mu C}{cm^2}$

pe mîna unei lucrătoare $1{,}4 \cdot 10^{-8} \frac{\mu C}{cm^2}$

Comparînd rezultatele cu normele republicane s-a constatat că nu se depășește activitatea maximă permisă în zona de lucru, dar s-au luat măsuri suplimentare de protecție și de control clinic al lucrărilor din acest sector.

De asemenea în lucrarea [12] se menționează determinarea unei activități alfa de $9 \cdot 10^{-9} — 4{,}8 \cdot 10^{-4} \frac{\mu C}{cm^2}$ și o activitate beta și gama între $5 \cdot 10^{-8}$ și $6 \cdot 10^{-3} \frac{\mu C}{cm^2}$, pe bancurile de lucru într-o unitate nucleară care aplică vopselele luminiscente. De asemenea urmărind activitatea depunerilor radioactive în aceeași unitate într-o perioadă de mai multe luni, s-a constatat pe o suprafață de 173 cm^2 o activitate alfa între 23,007 μC și 105,465 μC. Probele de pe mîna muncitorilor au prezentat o activitate alfa de 3,296 μC, iar aerul din încăpere a prezentat aerosoli cu o activitate de $0{,}975 \frac{\mu C}{m^3}$.

Lucrarea [13] arată rezultatele privind studiul abrazivului folosit la șlefuirea fină a lentilelor de ochelari într-o secție a întreprindeii I.O.R. Acest abraziv este pe bază de CeO_2 iar în probele de CeO_2 s-a găsit Th natural în procent de 0,52%, datorită extragerii bioxidului de ceriu din monazită, minereu cu un bogat conținut de thoriu. S-a constatat că 1 g de abraziv prezintă o activitate de $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ μC. În unitatea respectivă cantitatea totală de substanță este însă de peste 300 kg, așa că activitatea totală se ridică la $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ μC.

O altă cale de iradiere, specifică anumitor localități, este folosirea apelor minerale.

Radiația continuă a elementelor din construcția clădirilor combinată cu efectul suprapus al altor surse de iradiere, cum sînt cele de mai sus, constituie în mod evident o noxă potențială care privește nu numai generațiile viitoare ci și pe muncitorii sau locatarii actuali ai anumitor clădiri.

Expunerea continuă și repetată a indivizilor tineri, cum este cazul copiilor care urmează mai mulți ani o anumită școală poate duce la o iradiere ce depășește doza limită permisă, ceea ce în orice caz are ca urmare o influență nefavorabilă pentru sănătatea celor iradiați, provocînd o deviere patologică a proceselor fiziologice normale.

Astfel, în lucrarea [14] pe baza sistematizării unui vast material autorii arată importanța contaminării radioactive interne ca element etiologic în patologia umană. Dintre căile de pătrundere în organism a substanțelor radioactive, calea respiratorie este foarte frecventă. În aer substanțele radioactive se găsesc sub formă de gaze și aerosoli. La pătrunderea aero-

solului radioactiv în tractul respirator, o anumită fracţiune este depozitată şi restul se elimină cu aerul expirat. Din materialul depozitat o bună parte părăseşte locul de depozitare, trecînd din alveolă în interstiţiu apoi în capilarele limfatice, în ganglioni şi apoi în alte organe (ficat, splină etc.). Efectele biologice cele mai intense se produc desigur în celulele apropiate depozitului radioactiv, dar ele se manifestă şi la distanţă în mod variat în diferite ţesuturi. Deplasarea sursei de iradiere în organism supune iradierii un volum apreciabil din ţesuturile organismului.

În întregul organism cît şi în diferitele organe intervin modificări funcţionale şi clinice care servesc ca impuls pentru declanşarea în continuare a altor tulburări. Lipsa într-o fază incipientă a senzaţiilor fiziologice de alarmă duce la subestimarea pericolului, ceea ce atribuie în plus problemei o importanţă specială [15], [16].

În aceste condiţii, se poate demonstra că radioactivitatea provenită de la materialele de construcţii poate uşor produce în primul rînd o acţiune mutagenă.

Celulele sexuale fiind mult mai sensibile la iradiere decît celulele somatice ale organismului uman, chiar în doze relativ reduse, radiaţiile datorite materialelor de construcţie pot modifica zestrea ereditară a organismului uman ducînd la mutaţii genetice, alterări ale componentelor celulelor reproducătoare. Acestea în marea lor majoritate sînt nocive, favorizînd apariţia malformaţiunilor (anomaliilor) la urmaşi în prima sau în următoarele generaţii [17].

Efectul nociv al radiaţiilor asupra organismelor se cumulează în timp, modificînd continuu zestrea ereditară a acestora. Aceasta, întrucît chiar dacă elementele radioactive se elimină cu timpul din organism, persistă însă efectul lor statornic imprimat anumitor componenţi celulari, cum este, spre exemplu , acidul desoxiribonucleic, cel care conţine codul genetic, responsabil de transmiterea eredităţii şi care este sensibil la iradiere.

Din cele arătate, rezultă că problema în sine a efectelor nocive ale radioactivităţii unor materiale de construcţii, prezintă o importanţă deosebită pentru societate.

Această problemă prezintă desigur o noxă potenţială într-o mulţime de cazuri, favorizată fiind de împrejurări în care suprapunerea efectelor nocive şi totodată acumularea lor în timp, face ca radiaţii aparent inofensive să ducă cu timpul la efecte rezultante ce trebuie luate în considerare.

Este deci necesar ca această noxă, cu efecte de prezent şi viitor să fie cercetată şi combătută într-un mod sistematic şi bine organizat.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Gabrysh A. F., Nec. Kee N. D.* şi *Eyring H* : „Determination of the radon emanation from carbonate roches and its potential hazard in building material" ; „Material Research and Syantdards "aprilie 1962, vol. 2, nr. 4, p. 265—268 (American Society for testing materials).

[2] *Gabrysh A. F., Davis F. I.* : „Radon Released from concrete in Radiant Heating" ; „Nucleonics", vol. 13, nr. 1, 1955, p. 50 (Oak Ridge National Laboratory, Tennesse).

[3] *Rockwood Nathan* : „Pericolul radiaţiei rocilor şi betoanelor" ; articol din revista „Rock produits", vol. 65, nr. 7, iulie 1962, New-York, p. 26—124.

[4] *Catone B., Papalardo G., Ricamo R.* : „Air radioactivity in Catania" ; „Il Nuovo Cimento", vol. XII, nr. 1, 1959, p. 84 (Centro Siciliano de Fisica Nucleare — Instituto di Fisica dell Universita Catania).

[5] *Piciotta E.* : „Mesure de la radioactivite de l'air dans l'Antarctique" ; „Il Nuovo Cimento", vol. X, nr. 1, ottobre 1958, p. 190.
[6] *Deleanu M., E. Elges* : „ Evoluţia ionizării aerului în oraşul Cluj în perioada 1955 — 1964". Primul simpozion de Igiena Radiaţiilor Ionizante, Timişoara, oct. 1965.
[7] *Andreescu E., Sandru R., Feraru H., Tătaru S., Margocsy N., Cîmpan V.* : „Cercetări privind radioactivitatea depunerilor atmosferice din oraşul Timişoara". Primul simpozion de Igiena Radiaţiilor Ionizante, Timişoara, oct. 1965.
[8] *Preuss L. E.* : „A comment on naturlly radioactive commercial glazes" ; „Nucleonics", nr. 4, 1958, p. 53.
[9] *Hulqvist Bengt* : „Studies on naturally ocenring ionizing radiations with special reference to radiation doses in swedisk houses of various types" ; Kungl. Svenska Vetenskapskademiens Handlinger, Fjarde Serien, Band 6, nr. 3. 3, 1956, p. 125.
[10] *Gabrysh A. F., Asce A. M., Davis F. I.* : „Radiation exposure from radiant heating :" ; „Civil Engineering", vol. 24, Dec. 1954, p. 839.
[11] *Andreescu Gh., Minda M., Furnică Gh.* : „Cercetări privind contaminarea radioactivă cu oxid de thoriu a mediului ambiant şi a lucrărilor din industria de becuri luminiscente". Primul simpozion de Igiena Radiaţiilor Ionizante, Timişoara, oct. 1965.
[12] *Andreescu Gh., Minda M., Furnică Gh.* : „Studiu privind posibilităţile de contaminare radioactivă a personalului şi mediului ambiant în aplicarea vopselelor luminiscente radioactive". Primul simpozion de Igiena Radiaţiilor Ionizante, Timişoara, oct. 1965.
[13]. *Andreescu Gh., Cojocaru V., Gheorghiu D., Dron F.* : „Cercetări privind radioactivitatea abrazivului din bioxid de ceriu utilizat în industria optică ; Primul simpozion de Igiena Radiaţiilor Ionizante, Timişoara, oct. 1965.
[14] *Racoveanu N.*, şi *Andriescu E.* : „Fiziopatologia contaminării radioactive interne". Primul simpozion de Igiena Radiaţiilor Ionizante, Timişoara, oct. 1965.
[15] *Manu P., Niculescu T.* : „Radiaţiile ionizante în igiena muncii", Editura medicală, Bucureşti, 1958.
[16] *Wang C. C., Robins L.L.* : „Biological and medical effects of radiations" : „Radiation dosimetry", Academie Press, New York, 1956.
[17] *Voiculeţ N.* : „Radiaţiile şi organismul omenesc". Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1964.

DIN VIAŢA SOCIETĂŢII

În ziua de 20 iunie a.c. ora 9 dimineaţa în centrele universitare Iaşi, Cluj, Timişoara şi Bucureşti au început cursurile organizate de Societatea de Ştiinţe Fizice şi Chimice pentru cadrele didactice din licee şi şcoli generale.

Vă prezentăm cîteva aspecte de la cursul din Bucureşti.

Şedinţa festivă a fost deschisă de acad. prof. Theodor V. Ionescu preşedintele societăţii.

Conferinţa introductivă a fost ţinută de acad. prof. Ilie Murgulescu Au fost de faţă preşedintele Filialei Bucureşti prof. univ. Vasile Mihu, acad. prof. univ. Victor Sahini — conducătorul cursurilor, 35 de profesori din toate colţurile ţării, din Bucureşti.

Tematica cursului este Chimie cuantică. Cursul de Chimie de la Bucureşti reprezintă o continuare a cursului ţinut anul trecut tot la Bucureşti şi care s-a bucurat de mare interes.

Aşteptăm veşti despre desfăşurarea cursurilor şi în celelalte centre şi vă vom informa în continuare.

CĂTRE CITITORII REVISTEI

Vă rugăm să ne trimiteţi în scris pe adresa redacţiei sugestiile Dv., articole, note de fizică şi chimie, de asemenea de aparate construite, probleme propuse de dv. însoţite de soluţiile lor redactate foarte clar, şi orice material destinat publicării. Textul trebuie dactilografiat la două rînduri, formulele scrise îngrijit — pentru formulele structurale la chimie este necesară şi transcrierea lor separată — iar schiţele sau desenele, făcute pe hîrtie de calc.

Articolele, problemele, notiţele, etc. trebuiesc semnate clar şi însoţite de adresa expeditorului pentru a putea eventual purta corspondenţă în legătură cu materialul trimis, precum şi pentru retribuirea colaborării.

Tirajul fiind limitat vă rugăm să faceţi din vreme abonamente pentru anul 1970.

I. P. I. — c. 3369

43 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL V

7

IULIE 1969

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR, 23. SECTOR 7, BUCUREȘTI – 46 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Asist. *ELENA TUDORACHE* I. P. București

Membrane schimbătoate de ioni, ... 241

conf. *SIMA P*, și șef lab. *MORARU* N., Inst. Polit. Brașov

Aparate pentru laboratorul de mecanică teoretică 255

Asist. *CORNELIA GURAN*, București

Complecși ai cobaltului și nichelului cu piridina, derivați de piridină 264

de prof. *VIERU P* și *STAICU C., GALAȚI.*

Cu privire la metodica predării temei : „Legea lui Ohm în curent alternativ în liceu" . 273

Din viața Societății

Conferința pe țară din 6 iulie 279

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.: **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgarea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.: **Andra Korner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător: **Ion C. Moisil**, conf. univ.: **Alice Negoescu**, prof.: **Ion C. Petrea**, conf. univ.: **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România): **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Volumul VI, nr. 7 iulie 1969

MEMBRANE SCHIMBĂTOARE DE IONI

Asist. *ELENA TUDORACHE* Institutul Pedagogic Bucureşti

Membranele schimbătoare de ioni sînt rășini sub formă de membrană şi se folosesc acolo unde materialele obişnuite schimbătoare de ioni nu sînt adecvate.

Schimbătorii de ioni convenţionali, sub formă de granule nu sînt în măsură să extragă săruri din soluţii mai concentrate de 2 n, în timp ce membranele schimbătoare de ioni sînt capabile să demineralizeze soluţii pînă la 3 n.

O membrană schimbătoare de ioni (sau selectivă de ioni) constituie un sistem de membrană Donnan [1]; ca urmare o membrană cationică este cu mult mai impermeabilă pentru anioni şi o membrană anionică mult mai impermeabilă pentru cationi. Cu alte cuvinte mobilităţile ionice ale cationului şi anionului în membrană sînt diferite, prin faptul că în faza apoasă exterioară ionul care are o sarcină opusă rășinii, are o capacitate de mişcare mai mare, iar acel cu sarcină similară o capacitate de mişcare mai mică decît o are în fază apoasă. Pe această proprietate se bazează cea mai mare parte a aplicaţiilor membranelor selective.

Clasificarea membranelor Membranele schimbătoare de ioni se pot clasifica după diferite criterii descrise în literatura revistelor şi brevetelor.

După origine sînt membrane naturale şi sintetice. Fiecare tip de membrană după natura sa chimică se subîmparte în membrane organice şi anorganice. Ca exemplu de membrane organice naturale pot fi citate proteinele, pielea de broască, etc, iar ca membrane anorganice naturale pot fi date mineralele insolubile de calciu, unii zeoliţi şi argile.

În funcţie de selectivitate se disting membrane :

1) permeabile pentru ionii de un semn şi nepermeabile pentru ionii de semn contrar şi pentru apă. 2) permeabile pentru apă şi nepermeabile pentru ioni. Primele se utilizează în procesele electrodializei înspecial pentru desalinizarea apei şi separarea metalelor, iar celelalte se găsesc încă în stadiul de cercetare.

După caracterul grupelor funcţionale. Membranele schimbătoare de ioni se pot împărţi în : 1) membrane ionogene cu grupe funcţionale acide sau bazice ; 2) membrane producătoare de complecşi cu diferite elemente ; 3) membrane redox, conţin grupe oxidante — reducătoare. Membranele ionogene pot fi : cationice, anionice şi amfotere. La rîndul său membranele ionogene cationice pot fi puternic acide (conţin gruparea SO_3H^-) şi slab acide (conţin grupări cu grad mediu sau coborît de disociere — fosforice,

[1] . Teoria echilibrului de membrană a lui Donnan se aplică la fenomenele de difuzie şi osmoză prin membrane şi se poate extinde şi asupra fenomenelor de schimb ionic, dacă se admite că filmul de separare între schimbătorul de ioni şi faza lichidă se comportă asemenea unei membrane.

carboxilice). Membranele ionogene anionice se împart în puternic bazice (conţin grupări puternic disociate ale piridinei, sau de amoniu cuaternar) slab bazice (conţin un atom, doi atomi şi trei atomi de azot). Membranele ionogene amfotere au grupări atît încărcate negativ cît şi pozitiv. Aceste membrane au rol important în activitatea vitală a celulelor vii.

După structură, membranele schimbătoare de ioni se împart în : eterogene, omogene, interpolimerice, bipolare, mozaicale şi membrane acoperite cu o peliculă de polimer inert.

În categoria membranelor omogene, întreaga membrană are rol de schimbător de ioni şi este de fapt o răşină sub formă de foi flexibile diferită de forma particulelor răşinilor convenţionale schimbătoare de ioni. În ultima vreme aceste membrane se aplică şi în electrodializă. După modul de obţinere ele pot fi de condensare şi de polimerizare.

În categoria membranelor eterogene, granulele schimbătorului de ioni sînt dispersate într-o matrice de polimer formînd un film astfel încît pe o faţă este un strat ionic continuu şi pe celaltă faţă o foaie sau o membrană.

Membranele interpolimerice sînt apropiate ca proprietăţi şi structură de membranele omogene şi se obţin prin combinarea moleculară a doi polimeri fără ca între moleculele celor doi polimeri să existe legături chimice.

La membranele bipolare o suprafaţă este cationică şi celaltă anionică. Aceste membrane au ca proprietate esenţială, selectivitatea pentru hidrogen. Se obţin prin suprapunerea foilor membranelor schimbătoare de cationi şi anioni obţinute din răşinile corespunzătoare. Aceste membrane nu au largă răspîndire.

Membranele mozaicale sînt puţin cunoscute, se compun din regiuni bine delimitate între ele, una este permeabilă pentru cationi iar alta pentru anioni.

Membranele schimbătoare de ioni se pot împărţi şi după *natura produsului de origine* care poate fi un monomer, monomer cu grupe ionogene, polimer care conţine o grupă ionogenă sau nu, copolimer. În literatură nu există o terminologie unică a membranelor, de aceea ele au căpătat denumiri arbitrare date de diferiţi autori sau firme.

Membranele se pot arma. În literatură se indică posibilitatea folosirii ca material pentru armătură fibre de sticlă, ţesături textile, fibre poliamidice, fibre de policlorură de vinil, poliacrilonitrilice, poliesteri, hîrtie, etc. Armătura cea mai bună se realizează cu fibre poliamidice, fapt care se explică prin adeziunea ridicată a răşinii la aceste fibre datorită asemănării lor structurale.

Metode de sinteză. Metodele de sinteză sînt prezentate folosind clasificarea membranelor în eterogene, omogene, interpolimerice etc. Primele membrane au fost confecţionate din permutiţi fiind permeabile numai pentru cationi. S-au fabricat apoi membrane din diferite răşini.

I) *Membrane eterogene*

La baza metodelor folosite pentru sinteza acestor membrane stă amestecarea ionitului fărîmiţat mărunt cu un liant inert şi formarea ulterioară a scheletului peliculei. Există mai multe tehnologii pentru obţinerea scheletului membranelor depinzînd de condiţiile de lucru. Proprietăţile membranelor depind în mare măsură de cantitatea şi gradul de fărîmiţare al schimbătorului de ioni de origine, de starea fizică a liantului, de natura lui chimică etc.

Procentul de component activ în membrană variază de regulă între 60 — 80%. Prin mărirea acestui procent creşte electroconductibilitatea şi

capacitatea de schimb, dar se observă o scădere importantă a rezistenței mecanice. Raportul dintre liant și rășină trebuie astfel ales încît membrana să aibă durată lungă de folosire și eficacitate maximă. Ca liant se folosesc pe scară largă termoplastele (polietena, polistirenul, P.V.C., rășini fenolice, esteri polimetilacrilici, cauciucuri sintetice și naturale etc.). Liantul poate fi sub formă de granule, praf, peliculă, masă vîscoasă sau soluție.

Membrana eterogenă se poate obține din orice rășină schimbătoare de ioni. În literatură se propune ca ionitul fărîmițat mărunt să fie presat în brichete, care sînt impregnate cu liantul monomer lichid, iar apoi monomerul se polimerizează. În unele cazuri rășina schimbătoare de ioni este introdusă într-un liant semilichid. La această stare se ajunge prin adăugare de plastifiant sau prin încălzirea amestecului. După amestecare, masa vîscoasă este trecută prin valțuri sau este presată în formă de foi. Dacă se folosește plastifiant, acesta de obicei se îndepărtează. Membranele de acest tip au o rezistență mecanică îmbunătățită. Totuși folosirea temperaturilor înalte în procesul sintezei, deseori degradează proprietățile ioniților, de aceea amestecul rășină și liant este bine să aibă loc la temperaturi mai scăzute. Ca liant poate fi folosit latexul de cauciuc.

Proprietățile membranelor eterogene se pot modifica și îmbunătăți prin folosirea substanțelor supericifial-active, care permit crearea unei legături puternice între ionitul hidrofil și liantul macromolecular hidrofob, care se combină greu unul cu altul; adăugarea substanțelor superficial-active duce la scăderea rezistenței electrice și ridicarea rezistenței mecanice.

A.B. Pașcov și colaboratorii au brevetat o metodă de obținere a membranelor schimbătoare de anioni puternic bazice de tip eterogen. Autorii confecționează în prealabil o peliculă schelet pentru viitoarele membrane prin amestecarea cu un liant termoplastic (polietenă de presiune joasă) a unei pulberi de copolimer clormetilat al stirenului cu divinilbenzen. Din această pulbere se obțin schelete prin vălțuire și presare. Aminarea scheletelor (matrițelor) se face cu o soluție apoasă de dimetilamină și piridină. Membranele eterogene au o serie de deficiențe ca: electrocondutibilitate scăzută, hidropermeabilitate ridicată, rezistență scăzută la difuzia electrolitului, formarea sedimentelor intramembranice, iar rezistența lor mecanică este condiționată de armătură care ridică prețul de cost.

II. *Membrane omogene*

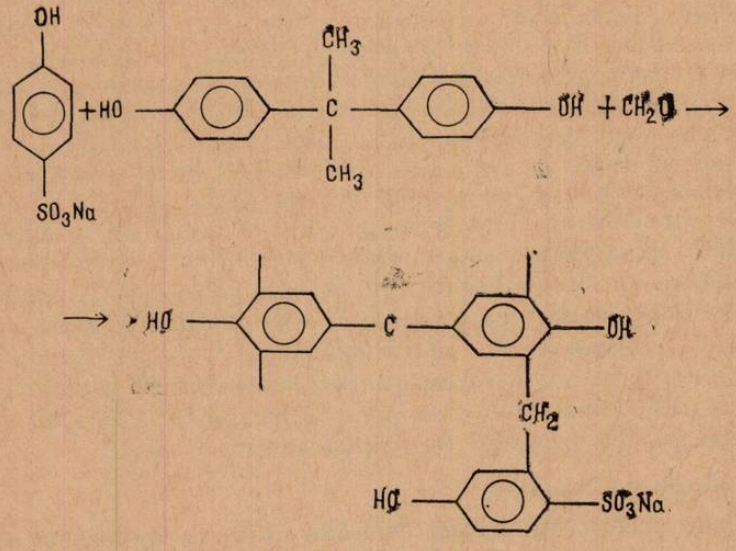
Datorită proprietăților electrochimice puțin mulțumitoare ale membranelor eterogene, în ultimii ani se fac cercetări intense privind sinteza membranelor omogene. La baza sintezei lor stau reacții de policondensare, polimerizare sau activarea peliculelor inerte.

a) *Membrane de policondensare.* Aceste membrane se obțin folosind cel mai des fenoli mono-sau polihidroxilici, amine aromatice și alifatice, ureea și derivații săi, unele hidrocarburi și alți produși. La alegerea monomerului se ține seama de structura lui chimică. Cu cît produsul inițial are mai multe grupări funcționale capabile de reacție, cu atît produsul final are o stabilitate chimică mai mare. Metodele de sinteză ale membranelor de policondensare se deosebesc după mediul de reacție, după natura monomerilor de origine și după condițiile de efectuare a procesului. Primele membrane s-au obținut din amestecuri acide apoase, care conțin acid fenolsulfonic, melamină sau alți monomeri asemănători, formaldehidă și cataliza-

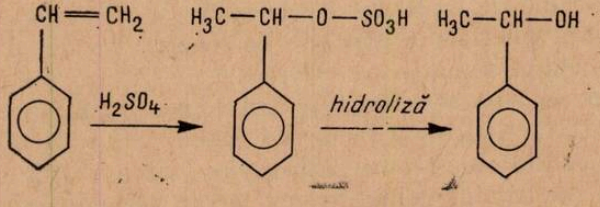
tori. Ulterior s-a propus ca procedeele de policondensare să aibă loc în medii organice, de exemplu metanol; membrane de policondensare au fost obținute prin turnarea rășinilor ionice pe suprafața mercurului aflat într-un vas închis. Se obține astfel un produs cu structură uniformă și îmbunătățită datorită înlăturării supraîncălzirilor locale prin termoconductibilitatea ridicată a mercurului.

Au fost folosite mai multe metode de sinteză a membranelor de policondensare pe baza acidului fenolsulfonic și fomaldehidă. Reacția poate avea loc atît în mediu acid cît și bazic. În locul acidului fenolsulfonic se poate folosi orice produs de condensare a fenolului cu formaldehida în absența catalizatorilor acizi sau bazici, urmată de sulfonarea ulterioară a polimerului obținut . În ambele cazuri membranele obținute au rezistență mecanică mică.

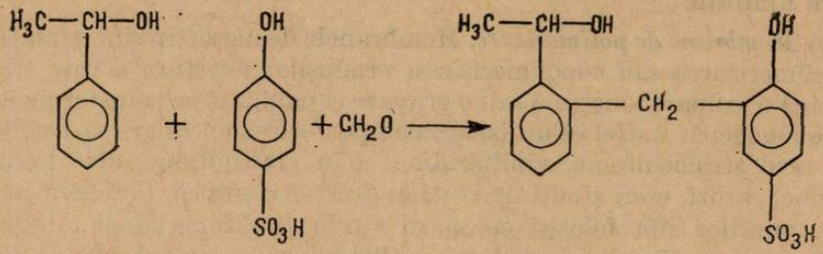
Membrane cu proprietăți mai bune se obțin prin condensarea fenolsulfonatului de sodiu cu fenol sau formaldehidă. Prin înlocuirea fenolului cu bisfenol, produsul capătă o stabilitate mai mare (rezista la 40° în soluții oxidante).



Prin condensarea formaldehidei și paraformaldehidei luînd un amestec de fenol, stiren și acid sulfuric de 98 %, încălzit în prealabil la 100 — 110° are loc mai întîi combinarea acidului sulfuric cu stirenul la legătura vinilică și apoi produsul se hidrolizează.



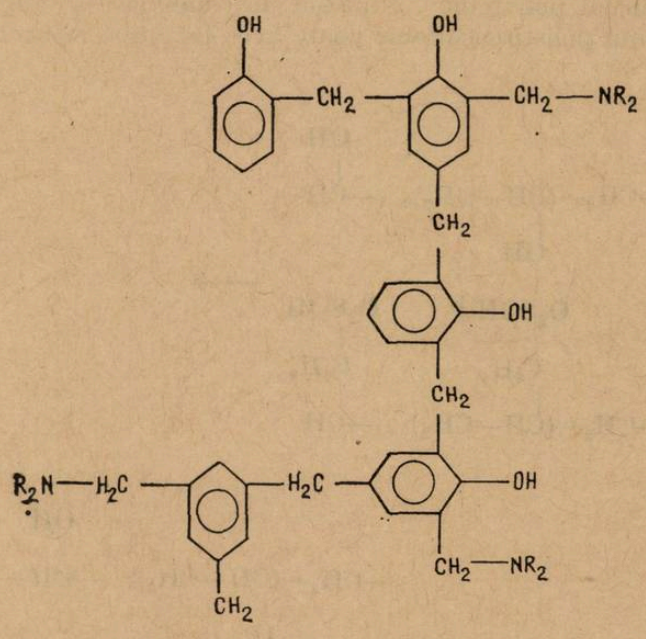
Produsul obținut se condensează cu acidul fenolsulfonic și formaldehidă.



Folosirea stirenului pentru sinteza membranelor de policondensare duce la obținerea de membrane cu rezistență electrică scăzută.

Membrane schimbătoare de anioni se pot sintetiza prin condensarea tetraetilenpentaminei, sulfatului de amoniu, fenolului și formaldehidei în prezența acidului sulfuric și acidului acetic. Folosirea dimetil-2-oxibenzilaminei în locul tetraetilenpentaminei, face ca membrana să fie mai stabilă din punct de vedere chimic (rezistă la acțiunea oxidanților).

Membrane schimbătoare de anioni cu o durată lungă de folosire,se obțin industrial dintr-o rășină, în care atomul de azot nu participă la formarea structurii reticulare a rășinii.



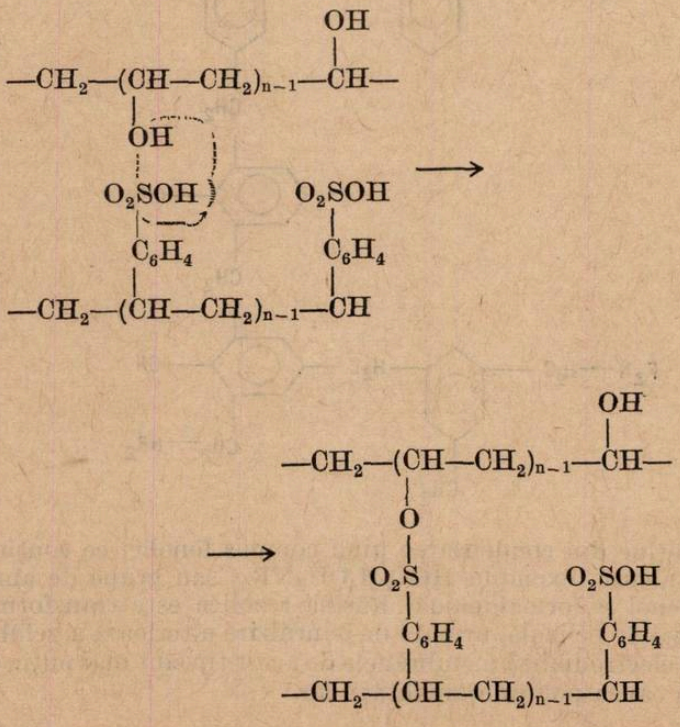
Rășina se obține din condensarea unui compus fenolic, ce conține grupări aminice trivalente (exemplu $HOC_6H_4CH_2NR_2$) sau grupe de amoniu cuaternar, cu fenol și formaldehidă. Rășina rezolică este transformată după aceea în formă de peliculă, urmată de o încălzire ulterioară a gelului. Pentru procesele de electrodializă membranele de acest tip sînt mai puțin adecvate, probabil din cauza polifuncționalității lor.

Datorită stabilității reduse și a selectivității coborîte, în special în soluții relativ concentrate de electrolit, membranele de policondensare au o aplicare limitată.

b) *Membrane de polimerizare.* Membranele de acest tip sînt sintetizate prin polimerizarea sau copolimerizarea produșilor neasturați, care trebuie să conțină o grupare ionogenă sau o grupare capabilă să se transforme într-o grupare ionogenă. Astfel se utilizează compuși care conțin grupări vinilice : stiren, acid stirensulfonic, vinilpiridina, acid vinilsulfonic, acid acrilic și metacrilic, săruri, eteri și alți derivați ai acestor compuși. Ca agent de formare a punților sînt folosiți compușii vinilici polifuncționali : divinil și trivinilbenzen, etilendimetacrilatul, alilacrilatul, esterul metil-diacrilic, etc.

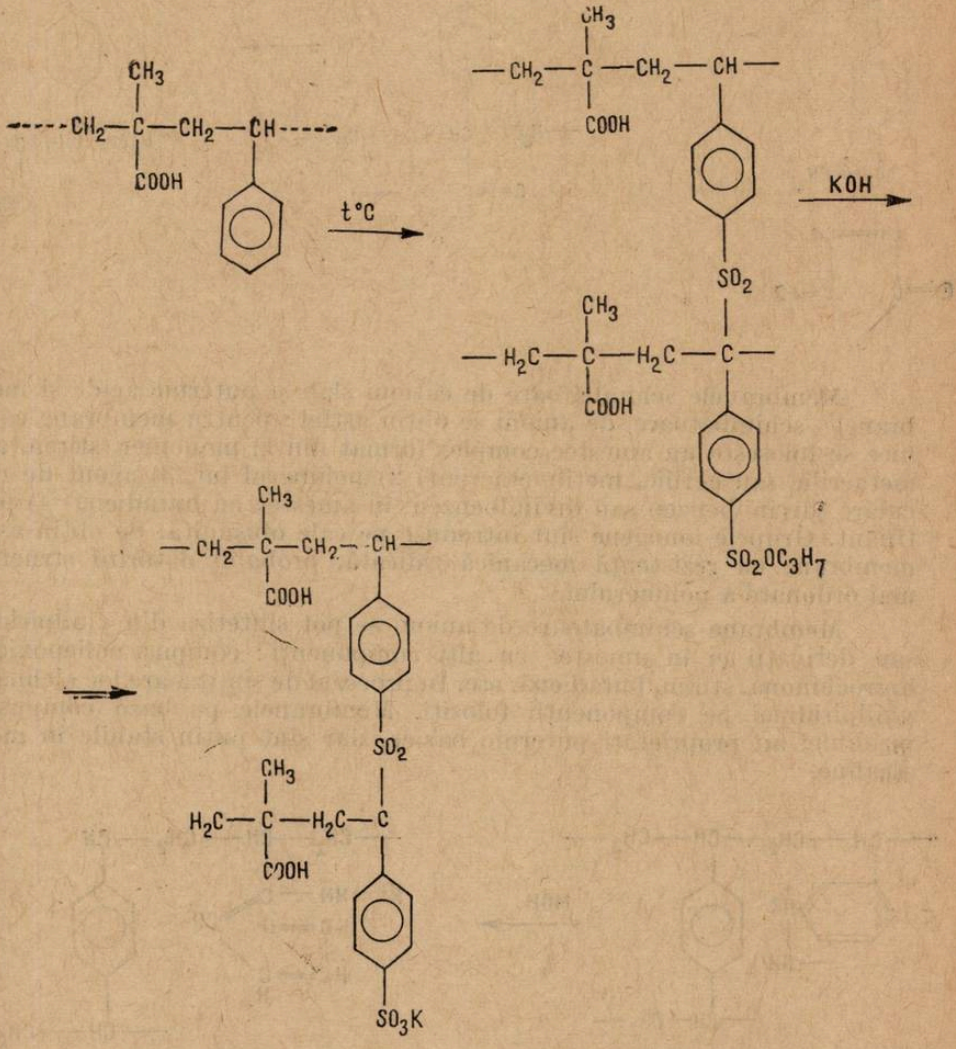
Membrane schimbătoare de cationi se pot sintetiza mai ușor pe baza acizilor stirensulfonici, deoarece sulfonarea stirenului are loc mai ușor decît a polistirenului, însă peliculele de polistiren prin tratare cu agenți sulfonici pierd parțial rezistența mecanică. Deoarece acidul stirensulfonic se polimerizează greu, se merge pe calea polimerizării sau copolimerizării stirenului urmată de sulfonare ulterioară.

Pe baza stirenului și a acidului vinilsulfonic s-au obținut membrane avînd rezistență mecanică mare și electroconductibilitate satisfăcătoare. Sinteza are loc folosind simultan stiren și acid stirensulfonic sau acid stirensulfonic cu alcool polivinilic . Procesul de combinare a alcoolului polivinilic cu acidul polistirensulfonic poate avea loc după mecanismul următor :



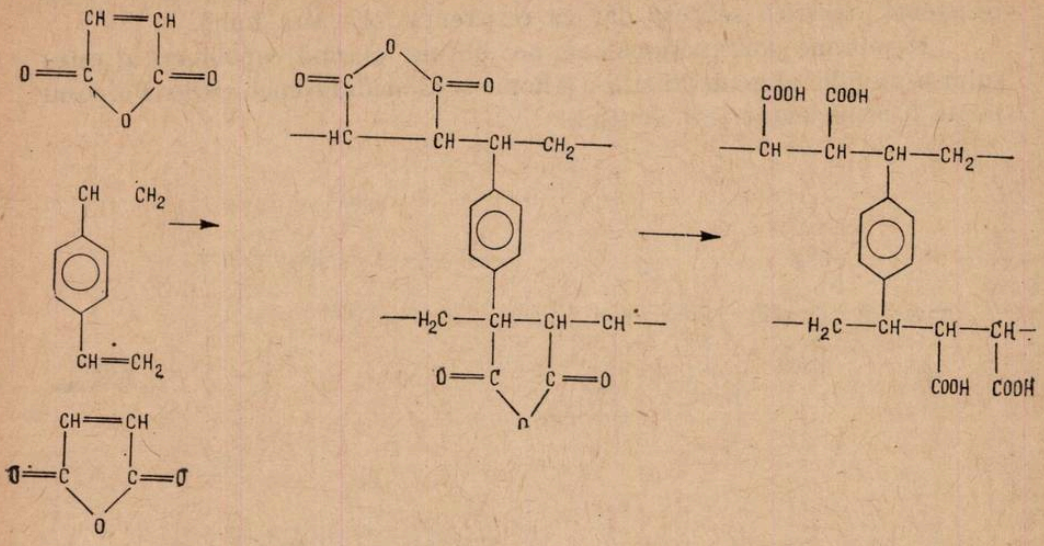
Pe baza copolimerilor esterului n-propilic al acidului stirensulfonic și al vinilacetatului a fost obținută o membrană schimbătoare de ioni cu rezistență electrică scăzută dar cu rezistență mecanică bună.

Membrane polifuncționale se pot obține folosind copolimeri ai esterului n-propilic al acidului stirensulfonic și al acidului metacrilic. Porcesul poate fi reprezentat prin schema :



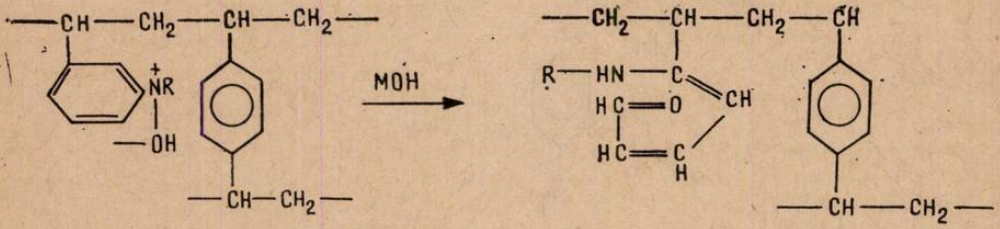
Aceste membrane se deosebesc de membranele monofuncționale printr-o rezistență mecanică mai ridicată. O membrană care conține grupe carboxil a fost sintetizată prin copolimerizarea anhidridei maleice cu divinilbenzenul în prezența azo-2,2'' bis (metil-2-propannitrilul). Reacția are loc pe țesături textile între două plăcuțe de sticlă, iar funcțiunea anhidridică

este supusă hidrolizei după obținerea rășinii. Schema reacției este următoarea :



Membranele schimbătoare de cationi slab și puternic acide și membranele schimbătoare de anioni se obțin astfel : pentru membrane cationice se folosește un amestec complex format din 1) monomer (stiren, acid metacrilic sau acrilic, metilmetacrilat) 2) polimerul lui, 3) agent de reticulare (divinilbenzen sau divinilbenzen în amestec cu butadiena) 4) plastifiant. Grupele ionogene sînt introduse pe cale obișnuită. Se obțin astfel membrane cu rezistență mecanică ridicată, probabil datorită structurii mai ordonate a polimerului.

Membrane schimbătoare de anioni se pot sintetiza din vinilpiridină sau derivații ei în amestec cu alți componenți : compuși poliepoxidici, hidrochinona, stiren, butadienă, etc. În procesul de sinteză are loc alchilarea vinilpiridinei pe componenții folosiți. Membranele pe baza compușilor piridinici au proprietăți puternic bazice, dar sînt puțin stabile în medii alcaline.

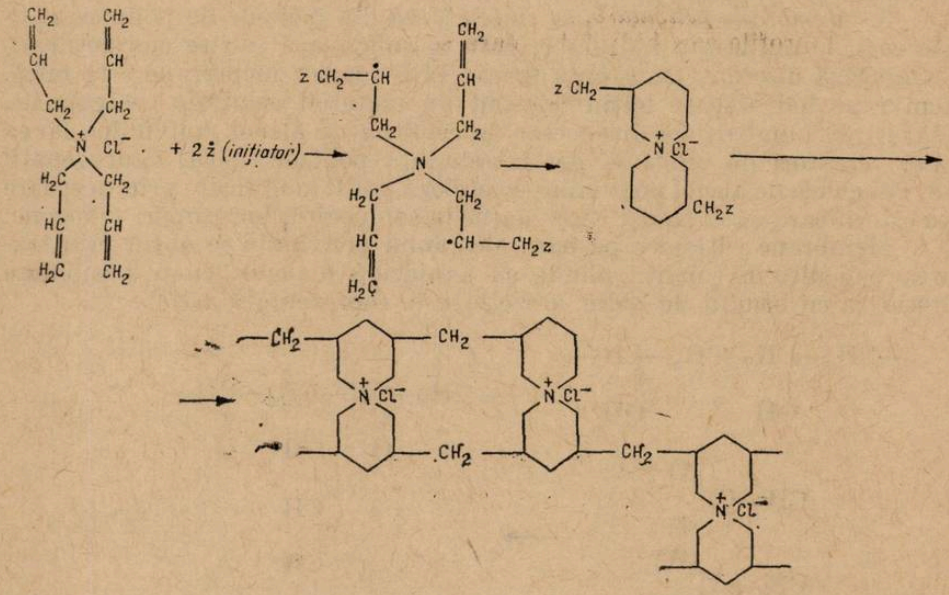


A.C. Tevlina și colaboratorii au sintetizat o rășină anionică prin copolimerizarea stirenului și a viniltoluenului urmată de clormetilare și aminare, iar după aceea produsul a fost împînzit cu alcool polivinilic prin încălzire.

— S-au propus de asemenea metode de sinteză a membranelor anionice din metilvinilacetonă, stiren și divinilbenzen ; din stiren, divinilbenzen și butadienă etc.

Membrane anionice se pot sintetiza pornind de la politetraalilclorură de amoniu. Polimerul se obține într-o soluție apoasă în prezența persulfatului de amoniu și apoi este supus tratării cu sarea acidă a trialilaminei.

Lucrările lui G.B. Butler și colaboratorii, au arătat că derivații tri și tetraalilici prin polimerizare formează structuri tridimensionale insolubile. Autorii propun următorul mecanism de polimerizare : 1) formarea radicalului din monomerul inițial, 2) legarea lanțurilor intra și intermoleculare, 3) formarea polimerului tridimensional din ciclurile piridinice succesive și grupele metilenice. Se pare că, în procesul sintezei membranelor are loc de asemenea formarea de cicluri stabile de șase atomi cu legare ulterioară.



Multe membrane de polimerizare nu și-au găsit o răspîndire industrială largă din cauza rezistenței lor mecanice mici și a greutății obținerii foilor de dimensiuni mari.

c) *Pelicule activate.* Modificarea chimică a peliculelor de polimeri inerți este mai adecvată sintezei membranelor schimbătoare de ioni, deoarece obținerea peliculelor dintr-un polimer inert termoplastic este considerabil mai simplă decît dintr-un polimer care conține grupări ionogene. În afară de aceasta, metoda permite obținerea unor membrane foarte subțiri.

1. *Membrane matriciale.* Se obțin dintr-un copolimer (cel mai des stiren-divinilbenzen sau stiren-butadienă) în formă de peliculă în care sînt introduse grupări ionogene. Membrane matriciale cationice, selective, pentru separarea cationilor, au fost obținute dintr-o matrice formată din fibre de sticlă sau o țesătură armată, impregnată cu latex stiren-butadienă. Grupările ionogene sînt introduse prin sulfonare.

Pentru obținerea unei membrane schimbătoare de ionioni puternic bazică se folosește o peliculă din copolimerul butadienă-2 metil-5 vinilpiridină, care este tratată cu iodură de metil.

Metodele de sinteză ale membranelor matriciale au avantajul că folosesc un copolimer gata fabricat și se obțin ușor pelicule de dimensiuni mari.

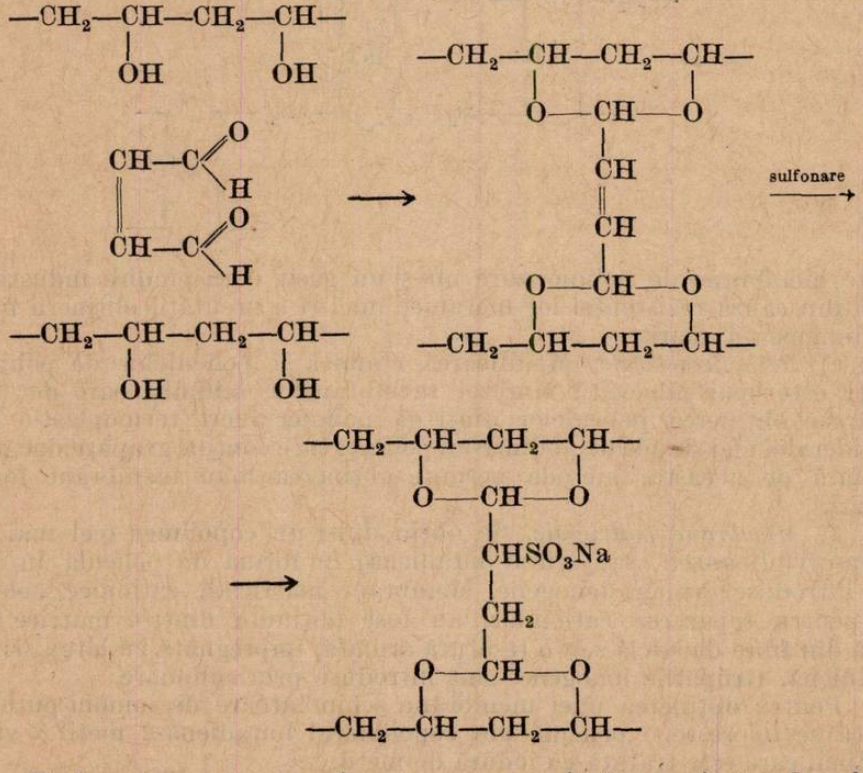
Totuşi în majoritatea cazurilor membranele acestea nu au rezistenţă mecanică suficientă pentru folosirea lor practică.

2. *Membrane grefate*, cu indici electrochimici înalţi şi cu o rezistenţă mecanică bună se pot sintetiza pe baza polimerilor grefaţi formaţi în urma atacului lanţului de bază al polimerului, prin radicali. Iniţierea se realizează cu raze ultraviolete, cu o sursă de cobalt 60 şi compuşi peroxidici. Pentru grefarea radioactivă se folosesc pelicule de polietilenă, polivinilclorură, teflon, iar ca monomer de grefare stirenul, vinilpiridina şi înlocuitorii ei (metacrilat, acrilonitril, viniltoluen, vinil-naftalină).

Membranele grefate nu se produc încă industrial deoarece polimerii obţinuţi nu au structuri bine definite şi prin iradiere apar o serie de produşi secundari pe lîngă polimerul de bază.

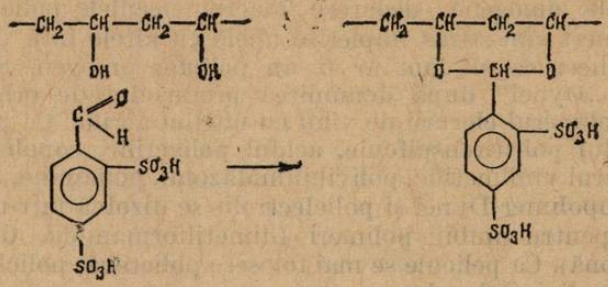
3. *Membrane peliculare*, se sintetizează din pelicule de polimeri gata fabricaţi, hidrofile sau hidrofobe, care se sulfonează sau se clormetilează şi aminează ulterior. Rezistenţa mecanică a acestor membrane este mică. Membrane hidrofile se obţin folosind un material celulozic (pergament, ţesături de bumbac, foi din acetat de celuloză) şi alcool polivinilic, iar ca agenţi creatori de punţi se pot întrebuinţa poliizocianaţii, xantogenaţii etc. Peliculele de alcool polivinilic şi celuloză pot fi modificate prin acetilare sau esterificare cu compuşi care conţin în compoziţia lor grupări ionogene.

Membrane cationice pe baza alcoolului polivinilic se obţin prin tratarea peliculei în condiţii blînde cu anhidridă maleică, cu o combinare ulterioară cu bisulfit de sodiu. Reacţia este reprezentată astfel :



Rezistenţa acestor membrane este mare, însă capacitatea de schimb nu depăşeşte 0,25 mval/g.

Un efect mai mare se obţine folosind acidul benzaldehid—2,4 disulfonic şi formaldehida.



Prin tratarea peliculelor cu alcool polivinilic cu diferite amine alifatice, aromatice heterocili, s-au obţinut membrane schimbătoare de anioni.

Membrane hidrofile se obţin din pelicule prefabricate industrial de stiren, polietenă, policlorură de vinil, politriclorcloretenă etc. care se sulfonează sau aminează.

Agenţii folosiţi pentru aminare sau sulfonare sînt hidrofili, se combină greu cu pelicula hidrofobă, de aceea se folosesc agenţi de îmbinare sau plastifianţi (ftalaţii).

În general membranele cationice se obţin prin sulfonare, mai rar prin osforilare, iar cele anionice prin clormetilarea nucleelor aromatice care apoi se aminează. Cea mai potrivită din punct de vedere a prelucrării activităţii chimice rămîne tot pelicula polistirenică. Astfel s-a obţinut o membrană schimbătoare de cationi prin tratarea polistirenului în foi cu acid sulfuric în prezenţa unui solvent organic. Dacă se foloseşte ca agent de sulfonare acidul clorsulfonic are loc o legare prin punţi a lanţurilor liniare de polistiren. De asemenea, au fost obţinute membrane schimbătoare de anioni din polistiren sub formă de foi acţionînd asupra lor cu un amestec format din formaldehidă, solvent organic (conţine oxigen) şi din acid halogen-sulfonic. Acest amestec formează un amestec care leagă scheletul liniar al stirenului introducînd totodată grupări active. Complexul devine astfel cu timpul inactiv.

Se folosesc deci şi pelicule din polietenă şi policlorură de vinil care se sulfonează cu agenţi mai puternici (acid clorsulfonic, oleum, clorură de sulf).

A.A. Vasiliev şi colaboratorii au obţinut o astfel de membrană din polietenă de presiune înaltă prin sulfonare cu oleum. Polietena de presiune joasă este distrusă la o temperatură mai mare de 50°C, folosind acid clorsulfonic, iar la 45°C, sulfonarea produce o membrană cu capacitatea de schimb de 4 mval/g. Membranele de polietilenă au rezistenţă mecanică nesatisfăcătoare. În cazul în care matricea este compusă din polimer ai triflorcloretenei sau tetra cloretenei, membranele au stabilităţi mecanice şi chimice îmbunătăţite.

Sinteza membranelor schimbătoare de ioni pe baza peliculelor hidrofobe nu a căpătat o răspîndire largă, din cauză că introducerea grupărilor ionogene în peliculele inerte faţă de reactantul care le posedă, are loc în condiţii dificile.

III *Membrane interpolimerice*

După proprietăți și compoziție membranele interpolimerice se aseamănă cu cele omogene, deoarece macromoleculele polielectrolitului și polimerului inert sînt strîns împletite unele cu altele fără existența unor legături chimice, ca și cum ar fi un polimer omogen. Sînt cunoscute membranele „Dynel" după denumirea produsului de origine „Dynel", care este copolimerul clorurii de vinil cu nitrilul acrilic. Ca polielectrolit se folosește acidul polistirensulfonic, acidul poliacrilic, copolimerul acidului maleic cu eterul vinilmetilic, polivinilimidazolul, poliamine, etc. Amestecul format din copolimer Dynel și polielectrolit se dizolvă într-un solvent care este eficace pentru ambii polimeri (dimetilformamida, dimetilsulfoxid, — butirolactonă). Ca pelicule se mai folosesc polietenă, policlorura de vinil, polipropena, polivinilidenclorura, etc.

Sinteza membranelor interpolimerice prin activarea unei pelicule termoplastice prefabricate se face în modul următor : se îmbibă polimerul de origine cu monomer sau cu amestec de monomeri, are loc polimerizarea (copolimerizare) în interiorul peliculei în prezența inițiatorului și apoi se introduc grupări ionogene.

Membranele interpolimerice se pare că vor avea un rol important în procesele electrochimice, deși pînă în prezent cele obținute au o rezistență mecanică destul de mică.

Problema sintezei membranelor schimbătoare de ioni rămîne nerezolvată, practic nu au fost elaborate metodele de sinteză care să ducă la membrane cu proprietăți selective față de fiecare din ionii cu sarcină de același fel. Din această cauză membranele schimbătoare de ioni au o perioadă de utilizare de numai 3—5 ani, în timp ce schimbătorii de ioni de formă convențională se întrebuințează de 15 ani. O problemă actuală este creearea de membrane biologice care ar putea să îndeplinească funcțiile organismelor vegetale și animale.

Aplicații și proprietăți ale membranelor schimbătoare de ioni. Membrana selectivă de ioni, permeabilă ideală, prin aplicarea unui gradient de potențial electric lasă să treacă numai ionii de un semn, independent de concentrația soluției externe.

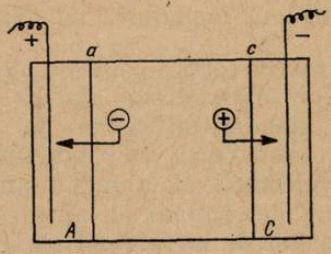
Permeabilitatea membranelor de polimerizare a fost studiată de H. Yasuda, care a determinat coeficientul de permeabilitate la membrane din poliviniltrimetilamoniu, polistirensulfonat etc. Permeabilitatea selectivă a membranei depinde de poziția grupărilor ionogene fixate în membrană și de ionii comuni din soluție.

Membranele schimbătoare de ioni au rol important în separarea cantitativă a ionilor din soluție permițînd difuziunea acestora prin membrană și împiedicînd pe aceea a moleculelor. Viteza de difuziune a ionilor prin membrană crește atunci cînd circulă și curentul electric — este cazul electrodializei — cînd se realizează procesul de separare integrală a ionilor din soluție.

O celulă de electrodializă cu o membrană cationică și anionică pentru deionizarea unei soluții poate fi reprezentată schematic ca în figură.

Ionii din spațiul central pot difuza prin membranele schimbătoare de ioni în spațiile electrozilor, după cum este arătat în figură. Ionii din spațiile electrozilor nu mai pot difuza înapoi deoarece sînt atrase de electrozii de semn contrar. După un anumit timp lichidul din spațiul central al

celulei va fi deionizat. Dacă s-ar utiliza o soluție de clorură de sodiu, în spațiul catodic se obține o soluție de hidroxid de sodiu, în spațiul anodic o soluție de acid clorhidric, iar în spațiul central rămîne apa pură. Se pot utiliza celule cu electrodializă multiplă cu schimb de ioni.



Separarea ionilor din soluție depinde de proprietățile electrochimice ale membranelor schimbătoare de ioni, de potențialul electrochimic al membranei, de conductivitatea superficială și de conductibilitatea electrică în masa membranelor.

Capacitatea de lucru și selectivitatea depind de numerele de transport ale ionilor în porii membranei. Variația compoziției soluției de electrolit din compartimentul central al celulei de electroliză depinde de numărul de transport al cationului și al anionului în porii și capilarele membranei; numerele de transport ale ionilor caracterizează gradul de abatere al permeabilității membranei respective față de cazul membranei ideale. Din valorile numerelor de transport ale membranelor ionice se deduce permeabilitatea foarte ridicată a membranelor cationice pentru cationi și foarte mică pentru anioni și permeabilitatea foarte ridicată pentru anioni a membranelor anionice.

Cu o celulă prevăzută cu o membrană cationică și una anionică, în mod practic se poate realiza separarea continuă a ionilor din amestecuri binare. În cazul amestecurilor de săruri (în soluție apoasă) ale metalelor cu valențe diferite, cationii metalelor monovalente sînt separați mai repede decît cei ai metalelor bivalente și aceștia mai repede decît cationii metalelor trivalente.

Membranele schimbătoare de ioni sînt utilizate industrial cu succes în celulele de electrodializă multiplă pentru desalinizarea apei de mare și pentru deionizarea apei de alimentare a generatoarelor de abur.

Electroliza prin membrane sub formă de filme, a unei soluții care conține ioni diferiți ca mărime, permite o bună separare în funcție de razele ionice respective în raport cu porii membranelor.

Se consideră astfel existența unei proprietăți specifice de permeabilitate selectivă a membranelor pentru diferiți ioni din soluții a căror migrare în procesul de electrodializă este influențată de procesul de schimb ionic.

Astfel cu ajutorul membranelor schimbătoare de ioni zeolit (C—20) [rășină din polistirensulfonat-divinil-benzen] și Selemion (CMV 10) [rășină din fenol sulfonat-formol-fenol], s-au separat prin electrodializă ioni alcalini . În prealabil acestor membrane li s-a determinat puterea de umflare, capacitatea de schimb și curbele de neutralizare, care au precizat natura chimică a grupărilor schimbătoare de ioni și a dat posibilitatea să se cunoască cantitatea de ioni alcalini fixați pentru fiecare valoare a pH-ului soluției exterioare.

S-a constatat că relația simplificată, care leagă la echilibrul pH-ul unei soluții de gradul de neutralizare al unei membrane, ia formele caracteristice forței grupării schimbătoare de ioni și depinde de valența ionului fixat.

De asemenea, au fost studiate fenomenele de electroosmoză la membranele schimbătoare de ioni, făcîndu-se măsurători asupra potențialului electroosmotic.

Au fost studiate foarte mult în ultima vreme proprietățile electrochimice ale membranelor schimbătoare de ioni. Astfel s-au determinat numerele de transport, mobilitățile ionilor (K^+, Cl^-,) care se modifică în soluții avînd ca urmare producerea unui potențial de membrană, ce servește la caracterizarea electrolitică a membranei respective.

Cloos și Fripiat, au determinat cu ajutorul unui dispozitiv experimental valorile potențialelor de membrană ale unei serii de sisteme uniionice, biionice și triionice cu cationi monovalenți (K^+, N^+a, H^+), anionul comun fiind Cl^-.

Fenomenele electrice asociate cu transportul ionilor și a perechilor de ioni (mobilitate, număr de transport etc.) au fost studiate de Jerome Geyson, J. L. Walker și colaboratorii și E. Slegny și colaboratorii.

P. Laüger a studiat fenomenele de transport în membrane complexe schimbătoare de ioni. De asemenea, a fost studiat fenomenul de transport al ionilor de K^+ și Li^+ în sens invers gradientului de concentrație prin membrane schimbătoare de ioni cu permeabilități mecanice foarte mici.

Analiza potențiometrică a fenomenelor de transport ionic în membranele schimbătoare de ioni a făcut obiectul lucrărilor lui L. M. Salzarulo și colaboratorii.

Colectivul condus de cercetătoarea sovietică E. A. Materova s-a ocupat de proprietățile electrodice ale membranelor din diferite rășini schimbătoare de anioni în soluții de cloruri, bromuri, fluoruri, arătînd că electrozii constituiți din membranele formate din toți anioniții încercați au funcția electrodică teoretică în soluții de fluoruri în intervalele de concentrații 0,005 — 0,8 mol; în soluții de fluoruri, cloruri și respectiv bromuri în intervalele de 0,01 — 0,5 mol și 0,001 — 0,2 mol. În aceste intervalele de 0,01 — 0,5 mol și 0,001 — 0,2 mol. În aceste intervale electrozii sînt reversibili față de ionii F^-, Cl^-, Br^-.

De studiul proprietăților electrodice ale membranelor schimbătoare de ioni în solvenți neapoși s-a ocupat A. V. Gordcevski și colaboratorii.

E. Pungor și J. Havas au studiat comportarea electrochimică a schimbătorilor de ioni și a electrozilor din membrane complexe schimbătoare de ioni.

Capacitatea electrică a membranelor schimbătoare de ioni a constituit studiul cercetătorului J. R. Segal. Influența densității curentului asupra concentrației electrodialitice a soluției de clorură de sodiu folosind membrane schimbătoare de ioni a fost cercetată de T. Hakuși și colaboratorii. Lucrările au fost continuate și cu soluții de clorură de calciu. Efectele temperaturii și compoziției substanțelor, densității curentului, în electroliza care folosește membrane schimbătoare de ioni au fost studiate de colectivul de cercetători japonezi condus de M. Seno.

Membranele schimbătoare de ioni își găsesc aplicații la separarea amestecurilor azeotrope, a electroliților de neelectroliți, la neutralizarea soluțiilor rezultînd de la hidroliza amidonului, proteinelor, etc, la prepararea emulsiilor fotografice în condiții controlate, la separarea ionilor cu

aceeași sarcină (Na^+ de K^+, Ca^{2+} de Sr^{2+} etc), și la o serie de preparări de substanțe pure și combinații complexe.

De asemenea, procesele biologice care se desfășoară în organismul plantelor, fenomenele de schimb ionic, sînt favorizate de prezența membranelor schimbătoare de ioni cu capacitate de schimb selectivă în structura organismelor vegetale. Rădăcinile plantelor sînt prevăzute cu straturi de celule superficiale, capabile de schimb selectiv de cationi.

Sînt varietăți de alge care reține cantități de potasiu de zeci de ori mai mari decît cele de sodiu, altele reține cantități apreciabile de iod și potasiu.

Membrane cu capacitate de schimb selectiv se află și în structura organismelor animale; sînt animale ca Tunicata, care reține cantități importante de vanadiu din apa de mare, datorită prezenței în corpul ei a unor membrane cation selective pentru vanadiu.

Un nou domeniu de aplicare a membranelor schimbătoare de ioni este la pile combustibile. Utilizarea membranelor duce la micșorarea greutății pilelor combustibile, la absența electrolitului lichid și la desfășurarea proceselor electrochimice cu mai mare eficacitate. Domeniul acesta de utilizare dă noi perspective.

APARATE PENTRU LABORATORUL DE MECANICĂ TEORETICĂ

Conf. *SIMA D. PETRE* și șef laborator *MORARU NICOLAE*,
Institutul Politehnic Brașov.

Lucrările practice efectuate în cadrul laboratoarelor de mecanică teoretică prezintă o deosebită importanță pentru studiul acestei discipline predată în Institutele de învățămînt superior. Experiențele executate de către studenți în laboratorul de mecanică teoretică asigură o asimilare profundă a principiilor fundamentale a acestei discipline, obișnuindu-i cu aplicarea lor corectă și variată și — ceea ce este și mai important — ridicînd mult calitatea asimilării disciplinelor înrudite din anii următori.

Experiențele și lucrările făcute cu aparatele în laboratorul de mecanică teoretică, sînt de natură să dezvolte la studenți spiritul de discernămînt, determinîndu-i să adopte o atitudine critică și conștientă față de ipotezele și schematizările făcute la curs asupra fenomenelor fizice reale, studenții căpătînd în aceste condiții deprinderi pentru munca științifică experimentală organizată, pentru utilizarea corectă a tehnicii măsurătorilor.

Pornind de la avantajele pe care le aduce laboratorul de mecanică teoretică procesului de asimilare a acestei științe, în cadrul Institutului Politehnic din Brașov a luat ființă de mai mulți ani un laborator de mecanică teoretică, care se află în continuă dezvoltare.

În acest articol, ne propunem să prezentăm cîteva din aceste aparate, proiectate și executate în laboratorul nostru.

1. *Aparat pentru studiul forțelor concurente și coplanare.* Considerînd un punct material M care se găsește în echilibru sub acțiunea a trei forțe concurente $\overline{F}_1$, $\overline{F}_2$ și $\overline{F}_3$ (fig. 1) și presupunînd cunoscute valorile forțelor $\overline{F}_1$ și $\overline{F}_2$ precum și unghiul θ, se obțin relațiile :

$$\left.\begin{aligned} F_3 &= \sqrt{F_1^2 + F_2^2 - 2F_1F_2\cos\theta}\,; \\ \sin\theta_1 &= \frac{F_2\sin\theta}{F_3}\,,\quad \sin\theta_2 = \frac{F_1\sin\theta}{F_3}\,. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

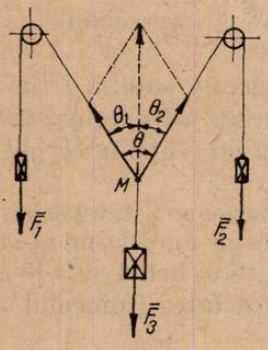


Fig. 1

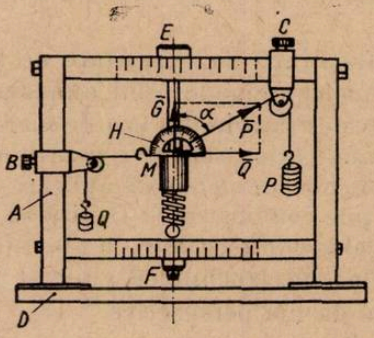


Fig. 2

Dacă invers, se cunosc F_3, θ_1 și θ_2, rezultă :

$$\theta = \theta_1 + \theta_2\,;\quad F_1 = \frac{F_3\sin\theta_2}{\sin(\theta_1+\theta_2)}\,;\quad F_2 = \frac{F_3\sin\theta_1}{\sin(\theta_1+\theta_2)}\,. \qquad (2)$$

Relațiile (1) și (2) exprimă faptul că în cazul echilibrului a trei forțe concurente, rezultanta a două dintre forțe este direct opusă celei de a treia și egală în intensitate cu aceasta.

În figura 2 se prezintă schița aparatului care servește la descompunerea unei forțe, după două direcții concurente cu forța, precum și la compunerea forțelor concurente în plan.

Aparatul constă dintr-un cadru vertical A (fig. 2), pe care se fixează doi cursori cu scripeți B și C, prin chei filetate ; în spatele cadrului se găsește o planșetă verticală, pe care se prinde o foaie de hîrtie. Atît planșeta, cît și cadrul sînt așezate pe o placă orizontală de bază D. O serie de discuri metalice se pot asambla, formînd corpuri de greutăți diferite.

Cu ajutorul aparatului se pot efectua două experiențe :

Experiența I-a. Descompunerea unei forțe după două direcții concurente

Un corp de greutate G se introduce pe ghidajul său format dintr-o tijă verticală EF (fig. 2) fixată în cadru, bine șlefuită, pentru ca acest corp să poată aluneca ușor. Se leagă corpul de greutate G cu un corp de greutate P printr-un fir ce se trece după scripetele C. Se lasă liber sistemul celor două corpuri, pentru a lua poziția de echilibru. Se leagă la corpul de greutate G al doilea fir care se trece după scripetele B, astfel așezat încît porțiunea BM din fir să se găsească pe orizontală, iar la extremitatea liberă a firului se supensdă un corp de greutate Q care se leagă în așa fel, încît extrăgînd tija-ghid EF din locașul său, corpul de greutate G să rămînă

nemişcat, în echilibru. În acest caz, Q reprezintă mărimea forţei orizontale cu care apasă tija ghid, EF, asupra corpului G, reprezentînd reacţiunea ghidajului.

Se trasează pe foaia de hîrtie trei drepte, care să treacă prin punctul de concurenţă M al firelor MB, MC şi al ghidajului EF; se pun pe aceste trei direcţii trei segmente măsurate din punctul M, reprezentînd la o anu-

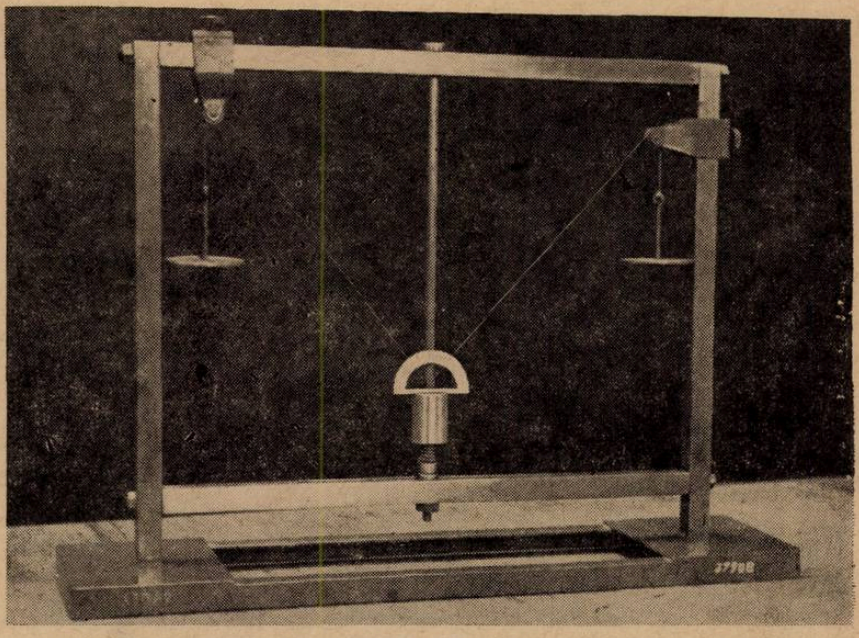


Fig. 3

mită scară, greutăţile P, Q şi G. Se va constata că cele trei segmente corespund laturilor şi diagonalei unui dreptunghi. Cu notaţiile din figura 2 se verifică relaţiile :

$$G = P \cos \alpha ; \; Q = P \sin \alpha. \qquad (3)$$

Unghiul α se determină cu ajutorul raportului H (fig. 2).

Experienţa II-a. Compunerea forţelor concurente în plan.

Se utilizează tot acelaş aparat, căruia i se demontează, însă, tija EF; se notează pe foaia de hîrtie de pe planşetă poziţia de echilibru a punctului M(fig.4). Scoţînd sistemul din poziţia de echilibru, se constată că punctul M revine în poziţia iniţială de echilibru.

Prin punctul M, însemnat pe planşetă, se trasează după direcţiile firelor, aflate în poziţia de echilibru şi după direcţia greutăţii G, trei segmente de dreaptă egale, la o anumită scară a forţelor, cu Q, P şi G. Se va constata că cele trei segmente reprezintă laturile şi diagonala unui paralelogram.

2. *Aparat pentru studiul echilibrului firului greu omogen supus acţiunii greutăţii proprii.*

Considerînd un fir greu omogen supus acţiunii greutăţii proprii, rezemat ca în figura 5, ecuaţia de echilibru a firului, raportat la sistemul de referinţă arătat în figură este curba lănţişor :

$$y = a\left(ch\frac{x}{a} - 1\right) = \frac{a}{2}\left(e^{\frac{x}{a}} + e^{-\frac{x}{a}} - 2\right), \qquad (4)$$

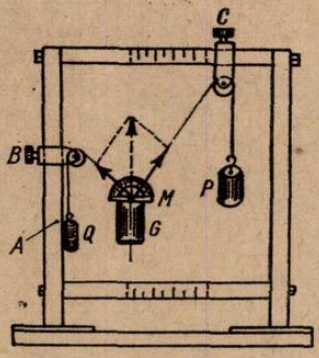


Fig. 4

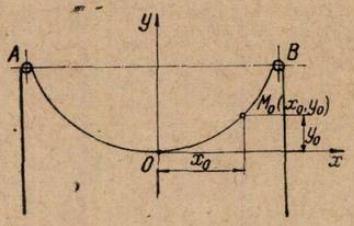


Fig. 5

în care x şi y sînt coordonatele unui punct curent, iar „a" parametrul lănţişorului. Ecuaţia (4) este supusă verificării experimentale.

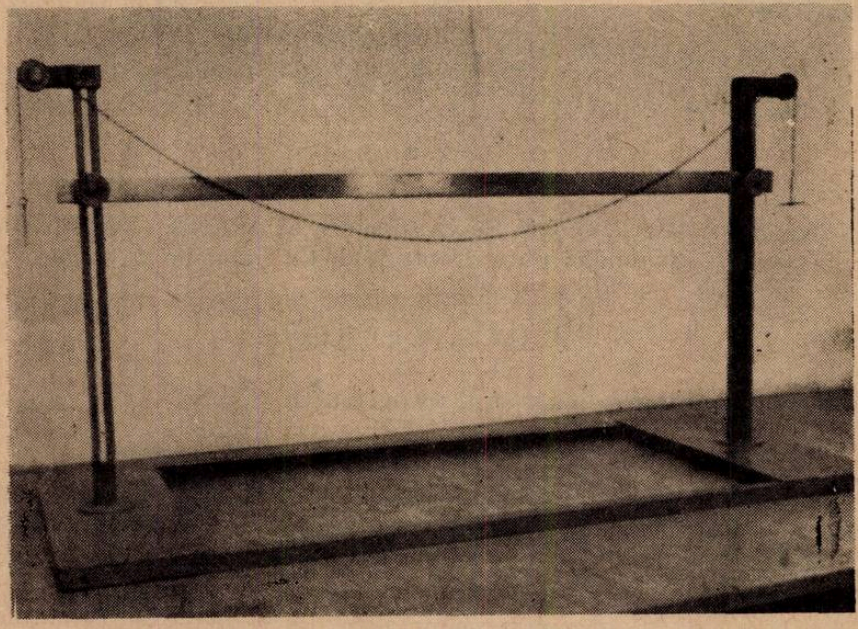


Fig. 6

În acest scop s-a construit aparatul din fotografia 6, a cărui schiţă este dată în figura 7. Aparatul este construit dintr-un cadru A pe platforma B (fig. 7) ; pe cadru sînt prevăzute riglele verticale fixe C_1 şi rigla orizontală C_2

care prezintă posibilitatea de a fi mişcată pe două glisiere D_1 şi D_2 de-a lungul riglelor verticale. Doi scripeţi mici F_1 şi F_2 ficşi servesc drept puncte de reazem pentru firul G.Firul, al cărui echilibru se studiază, este constituit dintr-un lanţ avînd inelele cît se poate de fine, ceea ce constituie o foarte bună aproximaţie a firului perfect flexibil şi inextensibil din mecanica teoretică; firul este trecut peste scripeţi şi poartă la extremităţi două talere confecţionate din aluminiu.

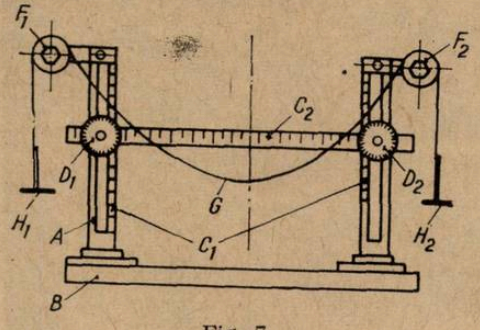


Fig. 7

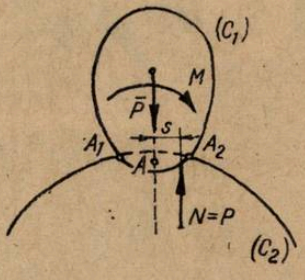


Fig. 8

Modul de lucru cu aparatul este următorul:

Se determină mai întîi parametrul curbei teoretice, scriind că această curbă trece printr-un punct $M_0(x_0, y_0)$ ales pe curba experimentală; se rezolvă în acest scop ecuaţia transcendentă:

$$y_0 = a\left(ch\frac{x_0}{a} - 1\right), \tag{5}$$

în raport, cu „a". Se va avea grijă ca punctul M_0 să nu fie ales în apropierea punctelor de rezemare, unde forma curbei poate fi alterată din cauza dimensiunii scripeţilor.

Se măsoară cu ajutorul riglelor abscisa şi ordonata unui număr cît mai mare de puncte ale firului suspendat; aceasta se face măsurînd coordonatele centrelor inelelor firului situate pe axa longitudinală a sa, pentru o jumătate de fir şi se completează pentru cealaltă jumătate prin simetrie.

Se reprezintă la o scară potrivită, pentru a fi uşor citită, coordonatele punctelor obţinute prin măsurare; unind aceste puncte şi completînd prin simetrie jumătatea curbei situată de celaltă parte a verticalei, se obţine curba experimentală de echilibru a firului.

Se trasează apoi curba teoretică şi se verifică în ce măsură cele două curbe coincid.

Observaţie: parametrul curbei teoretice „a" se poate determina şi din relaţia:

$$a = \frac{S_0^2 - y_0^2}{2y_0}, \tag{6}$$

procedîndu-se astfel: se reperează pe fir punctele de coordonate x_0, y_0 şi $-x_0$, y_0; întinzînd apoi firul pe rigla orizontală, se citeşte distanţa între punctele menţionate, care este egală cu $2S_0$; din relaţia (6) se determină parametrul „a".

3. *Aparat pentru determinarea coeficientului de frecare de rostogloire.*

Considerăm un corp (C_1) rezemat pe un corp (C_2) (fig. 8); fie P rezultanta forţelor care acţionează asupra corpului (C_1), rezultantă îndrep-

tată după normala comună. Sub acțiunea forței P se produce în A reacțiunea N egală și direct opusă cu P; corpul (C_1) va fi în echilibru.

Aplicînd corpului (C_1) un cuplu, de moment M, corpul va tinde să se rostogolească pe corpul (C_2). În tendința de a se opune acestei rostogoliri,

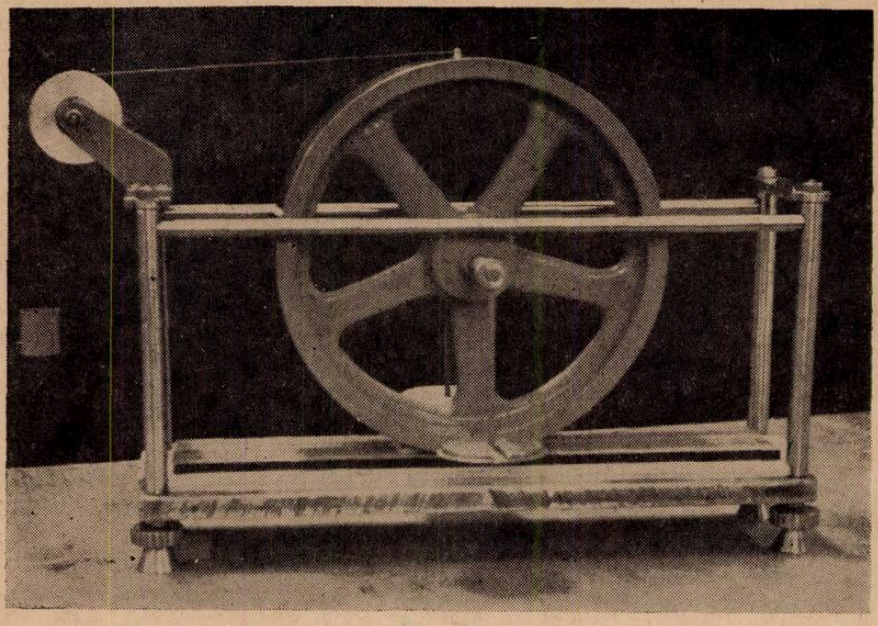


Fig. 9

reacțiunea N se va muta paralel cu ea însăși la o distanță s de direcția inițială, denumită coeficient liniar de frecare de rostogolire și va crea un cuplu:

$$M_r = s \cdot N; \qquad (7)$$

acest cuplu direct opus cuplului M reprezintă frecarea de rostogolire dintre corpurile (C_1) și (C_2). Coeficientul s depinde de natura corpurilor în contact și poate fi determinat experimental.

În figura 9 se prezintă fotografia aparatului construit în laboratorul nostru, care servește la determinarea coeficientului de frecare de rostogolire pentru diferite materiale. În figura 10 se arată schița aparatului.

Aparatul se compune dintr-un cadru rigid A (fig. 10) și o platformă metalică B; aceasta din urmă se sprijină pe patru picioare în șurub C, care îi asigură poziția perfect orizontală, ce poate fi verificată cu ajutorul nivelei D. Pe platformă se așază o placă E, din materialul al cărui coeficient de frecare de rostogolire vrem să-l determinăm, pe care se poate rostogoli roata metalică F. Prin intermediul știftului H și a firului I trecut peste scripetele K și care poartă la celălalt capăt o cutie pentru alice L, se poate aplica roții o forță tangențială T, care tinde să producă rostogolirea roții. Prin roata F mai trece un ax solidar cu roata, la extremitățile căruia sînt așezate liber două talere N.

Pentru a se determina coeficientul de frecare de rostoglire dintre materialul roții și cel al plăcii E, se procedează astfel:

— Se verifică cu ajutorul nivelei D, orizontalitatea plăcii;

— Se toarnă apoi, cu multă atenţie alice în cutia L şi se determină forţa tangenţială aplicată roţii T la limita echilibrului (fig. 11), egală cu greutatea cutiei L.

Scriind ecuaţia de momente în raport cu punctul A, se obţine :

$$\sum M_{(A)} = 0 : 2R \cdot T - s \cdot N = 0, \tag{8}$$

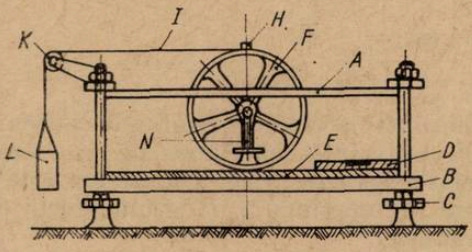


Fig. 10

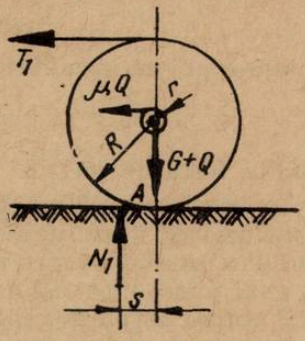


Fig. 11

de unde rezultă :

$$s = \frac{2R \cdot T}{N} = \frac{2R \cdot P}{G}. \tag{9}$$

Se repetă experienţa adăugîndu-se pe platanele N o sarcină suplimentară Q ; în noile condiţiuni forţa tangenţială aplicată roţii la limita echilibrului va fi T_1 ; ţinînd seama şi de frecarea de alunecare dintre platan şi axul roţii, ecuaţia de momente în raport cu punctul A ne dă (fig. 12) :

$$\sum M_{(A)} = 0 : 2R \cdot T_1 + (R + r)\,\mu Q - s \cdot N_1 = 0, \tag{10}$$

de unde :

$$s = \frac{2R \cdot T_1 + (R + r)\,\mu Q}{N_1} =$$

$$= \frac{2RP_1 + (R + r)\,\mu Q}{G + Q}, \tag{11}$$

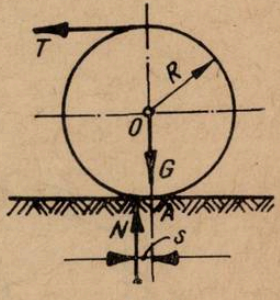


Fig. 12

în care : G este greutatea roţii împreună cu axul şi platanele ;

Q — sarcina suplimentară pusă pe platane ;

P_1 — greutatea cutiei cu alice L ;

R — raza periferică a roţii ;

r — raza axului ;

μ — coeficientul de frecare de alunecare dintre ax şi platan.

Aparatul permite schimbarea plăcii E, oferind astfel posibilitatea determinării coeficientului de frecare de rostogolire pentru mai multe materiale.

4. *Aparat pentru verificarea proprietăţii de inerţie a unui corp.* Presupunem un punct material M de masă m, izolat dintr-un sistem material

oarecare în mişcare, asupra căruia lucrează la un moment oarecare o forţă F; conform principiului acţiunii forţei, putem scrie :

$$\overline{F} = m\overline{a}. \tag{12}$$

Trecînd termenul din dreapta în stînga, obţinem relaţia :

$$\overline{F} + (-m\overline{a}) = 0, \tag{13}$$

care reprezintă un echilibru fictiv între forţa F şi forţa introdusă formal

$$\overline{F}_i = -m\overline{a} = -\overline{F}, \tag{14}$$

denumită forţă de inerţie.

În baza principiului egalităţii dintre acţiune şi reacţiune, putem trage concluzia că forţa de inerţie $\overline{F}_i$ reprezintă reacţiunea pe care punctul material o exercită asupra punctelor exterioare. Prin urmare forţa de inerţie a unui punct material este forţa de reacţiune a punctului, forţa ce lucrează asupra corpurilor înconjurătoare.

În figura 13 se arată schiţa aparatului pentru verificarea proprietăţii de inerţie a unui corp, construit în laboratorul nostru.

Aparatul este de construcţie simplă; se compune dintr-o bară în consolă A ce poartă la unul din capete o agăţătoare fixă B (fig. 13) şi dintr-o bilă sferică C avînd prevăzute pe ea două agăţătoare D şi E situate la extremităţile unui diametru mare. Bila este suspendată de agăţătoarea B cu ajutorul unui fir G; de cealaltă agăţătoare a bilei se prinde un alt fir H, de care se trage. De bară se mai fixează o plasă F în care poate cădea bila în cazul în care se rupe firul DB; la rîndul său bara se fixează

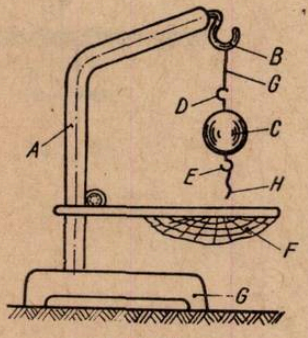


Fig. 13

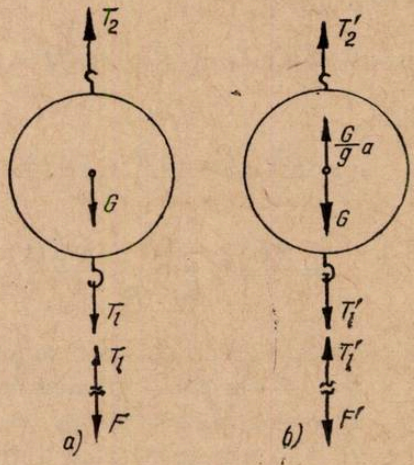


Fig. 14

într-o platformă G. Ruperea unuia din cele două fire se poate produce prin tragerea lentă sau bruscă a firului al doilea.

Dacă se trage lent de firul H, cu o forţă F, tensiunea în primul fir va fi :

$$T_1 = F, \tag{15}$$

iar în cel de-al doilea fir G:

$$T_2 = F + G, \tag{16}$$

G fiind greutatea bilei.

Dacă se trage brusc de fir, firele ne fiind rigide prezintă o oarecare elasticitate din care cauză bila va căpăta o anumită accelerație „a" și tensiunile în cele două fire vor fi:

$$T_1' = F;\ T_2' = F + G - \frac{G}{g}a. \tag{17}$$

Ultima relație a fost dedusă prin aplicarea principiului lui D'Alembert, bilei izolate ca în figura 14,*b*.

Se observă că în ultimul caz tensiunea în firul al doilea va fi mai mică decît în primul caz. La tragerea lentă se va rupe, deci, primul fir, iar la tragerea bruscă se va rupe firul al doilea.

Modul de lucru cu aparatul este următorul:

— Se verifică, înainte de începerea lucrării, dacă cele două fire G și H sînt identice.

— Se trage lent de firul liber; se va rupe primul fir G;

— Se trage brusc de firul liber; se va rupe firul liber H.

Observație. Lucrarea nu se pretează decît la determinări calitative. Studentul va observa fenomenul comparînd cu această ocazie cunoștințele teoretice cu fenomenul practic.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Atanasiu M.*: Lucrări la cursul de medicină teoretică. Litografia și tipografia Învățămîntului, București-1957.

[2] *Plăcinteanu I.*: Mecanica vectorială și analitică. Editura tehnică, București: 1958.

[3] *Stoenescu Alex., Silaș Gh.*: Mecanica teoretică. Editura Didactică și Pedagogică, București-1963.

[4] *Sima D. P.*: Curs de mecanică teoretică. Litografiat, 1963.

[5] *Sima D. P.*: Culegere de probleme de mecanică tehnică. Editura Didactică și Pedagogică, București,-1964.

[6] *Sima D. P.*: Indrumar de lucrări de laborator de mecanică. Brașov, 1966.

[7] *Sima D. P., Moraru.*: Aparat pentru determinarea coeficientului de frecare de alunecare pe cale dinamică. In: „Reyista de fizică și Chimie" nr. 4, 1968, seria A.

[8] *Vîlcovici V., Bălan Șt.*, Voinea R.: Mecanica teoretică. Editura tehnică, București, 1959.

Asist. univ. *CORNELIA GURAN*, București

COMPLECȘI AI COBALTULUI ȘI NICHELULUI CU PIRIDINA ȘI DERIVAȚI DE PIRIDINĂ

Asist. univ. *CORNELIA GURAN*, București

Introducere.

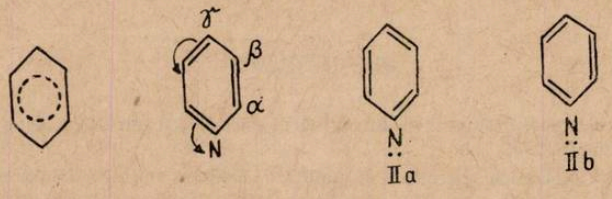
Combinațiile complexe reprezintă o treaptă superioară în dezvoltarea materiei, față de aceea corespunzătoare combinațiilor chimice simple. În cursul formării acestor combinații, se mărește complexitatea compoziției și structurii moleculelor.

Prin studiul combinațiilor complexe, s-a putut face legătura între chimie și structura cristalelor. Totodată, a apărut noțiunea de „steric", care și-a dovedit cu prisosință importanța pentru chimie.

Multiple aplicații practice ale complecșilor, se întîlnesc în domeniul analizei cantitative si calitative : pe formare de complecși sînt bazate 30% din reacții analitice.

Primii complecși piridin-metalici au fost cunoscuți înainte de 1900. Domeniul acestor combinații s-a îmbogățit treptat prin descoperirea de noi produși, prin studii de structură și proprietăți.

În ultimii 10 ani cercetările în acest domeniu s-au încadrat în sfera studiilor proprietăților în soluție, a studiilor de descompunere termică, determinării de structură și mai puțin înspre căutarea de noi produși.



Nucleul piridinic. Caracterul chimic particular al piridinei, se datorește atracției exercitate de atomul de N asupra electronilor π din nucleu. Atracția are ca rezultat (spre deosebire de benzen) mărirea densității de electroni în poziția atomului de azot (IIa și IIb). Datorită efectului inductiv I, are loc scăderea densității de electroni în pozițiile α și γ mai mult, și mai puțin în β. Aceste densități diferite de sarcină vor determina sensul reacțiilor de substituție electrofilă și nucleofilă.

Piridina poate funcționa ca ligand monodentat într-un complex, datorită prezenței perechii de electroni neparticipanți de la atomul de azot.

Atomii, aproape ai tuturor elementelor, pot funcționa ca atomi centrali în complecși, metalele tranziționale au însă o tendință deosebită de a forma complecși, dată fiind structura lor electronică deosebită.

În cadrul primei serii de metale tranziționale începînd cu $Z = 21$, orbitalul 4 s fiind ocupat cu 2 electroni, are loc completarea în 3 d. Orbitalii d, fiind în număr de 5, urmează o serie de 10 elemente — prima serie a metalelor tranziționale — în care repartizarea electronilor se face pe subnivelele interioare.

Dat fiind golul interior de electroni, aceste elemente vor manifesta tendința de a forma complecși cu molecule ce posedă electroni nepartici-panți, cum este pridina

$$Co = 1\,s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^7\,4s^2$$

$$Ni = 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^8\,4s^2$$

Clasificarea compușilor studiați. Într-un studiu general, complecșii, piridin-metalici pot fi încadrați în cele două mari clase :

a) combinații cu numărul de coordinație 6

b) combinații cu numărul de coordinație 4

Datorită fenomenelor total diferite ce intervin la schimbarea liganduluí pridinic cu un derivat piridinic ce are un radical organic mai complicat, am clasificat compușii studiați în lucrarea de față în :

I Combinații complexe cu piridină

II. Combinații complexe cu derivații de piridină.

I. *Combinațiile complexe cu piridină.*

Printre compușii descoperiți și studiați mai recent se întîlnesc :

$Co\,py_4Cl_2$; $Co\,py_6Cl_2$; $Co\,py_2Cl_2$;

$Co\,py_6(NO_3)_2$; $Co\,py_4(NO_3)_2$; $Co\,py_3(NO_3)_2$; $Co\,py_2(NO_3)_2$;

$Co\,py_6(ClO_4)_2$; $Co\,py_6(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$;

$Co\,py_9(ClO_4)_2 \cdot 2{,}5H_2O$; $Co(ClO_4)_2 \cdot py_7 \cdot 2{,}5H_2O$;

$[Co\,py_4Cl_2]\,ClO_3$; $[Co\,py_4Cl_2]\,MnO_4$;

$[Co\,py_4Cl_2]ClO_4$; $[Co\,py_4Cl_2]\,Cr_2O_7 \cdot 6H_2O$

$[Co\,py_4Cl_2]\,Cr_2O_7 \cdot {}_2HCl$; $[Co\,py_4Cl_2]\,VO_3$

$Co\,py_2L_2$ $L = SeCN^-$; SCN^- ; OCN^-.

Metodele de preparare pentru acești compuși sînt simple, clasice, diferă de la un produs la altul prin solvent, timp de reacție, metodă de purificare.

Compușii din seria $Co\,py_2L_2$ se prepară din complecșii corespunzători, cu mai multă piridină în moleculă :

$Co\,py_6(OCN)_2$; $Co\,py_4(SeCN)_2$; $Co\,py_4\,(SCN)_2$. Pentru aceștia există argumente pentru configurația octaedrală.

Cînd $L = SeCN^-$; SCN^- metalul poate deveni hexacoordinat prin intercalarea anionilor în sfera de coordinație (în stare solidă).

Compusul $Co\,py_2(OCN)_2$, colorat albastru, cu $\mu = 4{,}5$ BM are structură tetraedrală atît în soluție cît și în stare solidă, spre deosebire de compușii cu L = SeCN ; SCN.

Factorii sterici pot fi responsabili pentru schimbări structurale, dar, deoarece, diferențele de structură se manifestă în stare cristalină, se deduce că aici nu au rol determinant.

Fenomenul nu poate fi explicat nici pe baza diferenței de electronegativitate între O, S, Se.

În soluție, toți trei compușii au configurație tetraedrală. În stare solidă, aceeași configurație este impusă complexului $Co\,py_2(NCO_2)$, nu din cauză că metalul nu poate păstra în jurul său un număr mai mare de liganzi, ci din cauză că ionul OCN^- are capacitate mai mare de schimbare decît $SeCN^-$ sau SCN^-.

Acest fapt se datorește absenței orbitalilor d de la atomul de oxigen, orbitali ce pot avea o contibuție importantă la formarea legăturilor $d_\pi - d_\pi$

Disocierea termică a complecșilor piridinici. Compușii supuși analizelor termic diferențiale și termo-gravimetrice au fost de tipul Mpy_4X_2 unde M = Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Mn; X = SCN^-, I^-, Cl^-, Br^-, 1/2 $C_2O_4^{2-}$

În general compușii eliberează piridină la temperaturi cuprinse între 100 — 300°C, iar descompunerea are loc după următoarele curbe (fig. 1)

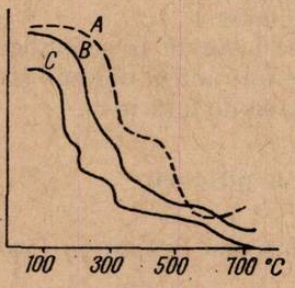


Fig. 1

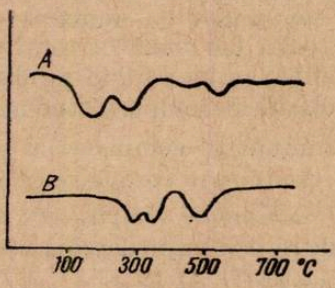


Fig. 2

A. Co py_2Br_2
B. Ni py_2Cl_2
C. Ni py_4Cl_2

A. Ni py_4Cl_2
B. Co $py_2C_2O_4$

Eliberarea piridinei din moleculă are loc treptat. Pentru complexul Ni py_4Cl_2 :

$$Nipy_4Cl_2 \xrightarrow{170^\circ} Nipy_2Cl_2 \xrightarrow{215^\circ} NipyCl_2 \xrightarrow{360^\circ} NiCl_2$$

În analiza termică diferențială (fig. 2) curbele se interpretează în mod asemănător. Vîrfurile curbelor se datoresc tranzițiilor $py_4 \rightarrow py_2$ și $py_2 \rightarrow py$

În prima fază descompunerea urmează o lege liniară $m = k_0 \cdot t$ unde m = cantitatea de piridină determinată la momentul t, iar k_0 este constanta de viteză.

În faza a II a relația după care are loc descommpunerea este $\ln \frac{m}{a-m} = kt + c$ unde a este cantitatea de piridină ce se poate elimina din reacție.

Rezultatele se interpretează în ipoteza unor fenomene de difuziune a componentei volatile prin stratul de substanță descompusă. Dacă se admite că viteza descompunerii este proporțională cu viteza de difuzie a piridinei prin stratul cu substanță și se particularizează expresia gradientului de concentrație pentru diferite condiții de eliminare a piridinei, se găsesc ecuațiile de mai sus.

Structura $Copy_2Cl_2$. Forma violetă se prezintă sub forma unui lanț polimeric paralel cu axa z, are structură octaedrală, nucleul piridinic este înclinat în jurul liniei NC_3.

Forma albastră este monomerică, stabilă în soluție, tetraedrală

Forma violetă există numai în stare solidă. În soluții cu solvenți polari formează coloranții albastru închis. Dezvoltarea formei violete din soluții albastre conduce la cristale caracteristice prin faptul că au axa lungimii paralelă cu axa z, ceea ce confirmă calitativ structura.

II. *Combinații complexe cu derivați de piridină.*

1. Seria ML_4X_2 X = halogen, SCN^-, NO_3^-, ClO_4^-, BF_4^-
$L = \alpha$; β; γ picolină; 2, 6 lutidină, colidină, acridină.

Sînt insolubili în hidrocarburi, și alcool etilic. Suferă solvoliză în cîțiva solvenți organici, fenomen pus în evidență spectral. Aparțin seriei octaedrale.

În seria $Ni(Xpy)_4(ClO_4)_2$ se disting două tipuri:

a) $[Ni(Xpy)_4](ClO_4)_2$ galben; tetraedral; gruparea ClO_4^- este ionică;

b) $Ni(Xpy)_4(ClO_4)_2$ albastru; octaedral; gruparea ClO_4^- e coordinată.

Descompunerea termică are loc tot în trepte;

$$CoL_4X_2(oct) \rightarrow ClL_2X_2\ (tetr) \rightarrow CoLX_2\ (oct) \rightarrow Co2/3\ LX_2(oct) \rightarrow CoX_2$$

Pentru Co 2/3 LX_2 se presupune o structură polimerică. Detalii structurale nu se cunosc. Tranziția este un proces destul de complicat.

2. *Săruri ale acidului fenoxiacetic.* Sărurile preparate sînt de tipul $[NiX_2(H_2O)_2]\ ac_2$ unde $ac = C_6H_5OCH_2COO^-$; picolină, izochinolină.

Fenoxiacetatul de nichel are în compoziția sa patru molecule de apă, din care două molecule pot fi înlocuite cu două molecule de bază.

Complecșii cu α picolina, 2,4 și 2,6—lutidina. 2,4,6-colidina, chinolina și chinaldina nu au putut fi obținuți.

Acest mod deosebit de comportare se explică prin fenomenul de împiedicare sterică: grupările care nu sînt adiționate conțin în poziția 2 un radical CH_3.

Analog cu acidul fenoxiacetic, se comportă și orto, meta paraclorfenoxiacetații de nichel.

2,4-dicloro și 2, 4, 5-tricolorfenoxiacetații de nichel se comportă diferit, în sensul că pot înlocui o moleculă de apă și cu metilpiridine cu $—CH_3$ în poziția orto.

Acizii 2,4-dicloro și 2, 4, 5-tricloro sînt mai rari decît 0, m, p.-clorfenoxiacetic.

În momentul formării complecșilor, apare o concurență între cîmpul electrostatic creat de anioni și efectul de împiedicare sterică creat de bazele cu gruparea metil în poziția orto.

În cazul acizilor 2,4-dicloro și 2,4 5-triclorfenoxiacetic, cîmpul electrostatic este mai puternic decît efectul de împiedicare sterică. Rezultatul concurenței între cele două cîmpuri este în favoarea efectului cîmpului electrostatic, și poate fi adiționată numai o moleculă de bază.

În discuția forțelor care intervin, trebuie să se țină seama și de tăria bazelor. Pe măsură ce numărul grupărilor CH_3 crește, scade, datorită efectului inductiv, caracterul bazic. Această influență este însă atît de atenuată de efectul de hiper-conjugare, încît asupra compoziției complecșilor formați, influențează mai mult poziția metililor decît numărul lor.

Configurația spațială a acestor complecși este plan pătrată; cele două molecule de bază sînt adiționate în trans, interpretarea fiind în acord cu legea influenței în trans.

3. *Complecși ai cobaltului cu hidroxichinolina*

Au fost sintetizați o serie de complecși, printre care :

$$[Co_2(ox)_3NO_3]$$

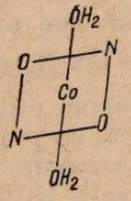
$$[Co(ox)\ (HoX)_2]NO_3$$

$$[Co_2(ox)_3(HoX)_3]ClO_4 \cdot H_2O$$

$$[CO_4(ox)_8NHoXCl_4]$$

Pe baza datelor de moment magnetic și susceptibilitate magnetică s-a dovedit că acești compuși prezintă o structură octaedrală.

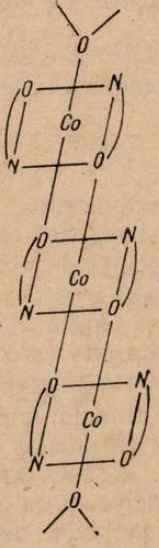
Ca $(8Hox)_2 \cdot 2H_2O$ — este colorat galben-oranj și se prezintă sub forma mononucleară.



Atomii de oxigen și azot ai celor doi anioni sînt așezați într-un plan în jurul atomului metalic, iar moleculele de apă completează octaedrul.

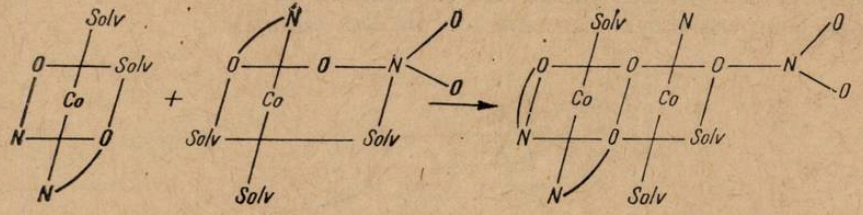
$Co(ox)_2 \cdot 2H_2O$ — prezintă o structură analogă.

Complexul anhidru are structura octaedral-polimerică, legătura între diferitele unități făcîndu-se prin atomul de oxigen.

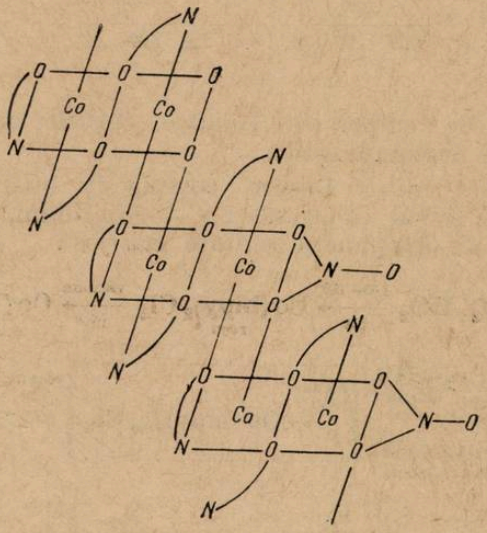


$Co(ox)_2 \cdot 2\ H_2O$ este distrus de un ligand mai bazic — piridina — obținîndu-se $[Co(ox)_2 \cdot 2py]\ H_2O$

$Co_2(ox)_3NO_3$ se formează în reacții ce includ ionul Co^{2+} solvatat. Dacă soluția conține specii de molecule coordinativ nesaturate, acei doi complecși condensează, formînd compuși binucleari.



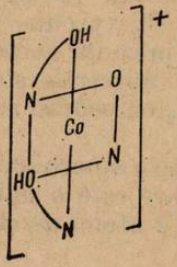
Atomii de cobalt își pot continua coordinația octaedrală prin supunerea unităților binucleare într-un aranjament polimeric.



$[Co(ox)\ (Hox)_2](NO_3)$ — se prepară din $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ și 8-hidrochinolină în proporție de 1 : 4. Excesul de 8 Hox este necesar pentru fixarea protonilor de la moleculele de 8 Hox care formează un ligand anionic.

$$2\ Hox \rightleftarrows ox^- + H_2^+\ ox$$

Culoarea, spectrul stării solide, momentul magnetic (4,84 B M) indică configurația octaedrală a atomilor de cobalt și aranjamentul dat :



Studii de descompunere termică

Din curbele analizei termogravimetrice se deduce că pînă la 200°C. scăderile se datoresc pierderii apei din hidraţi. Apoi, are loc evaporarea produşilor de piroliză volatili sau sublimarea chelaţilor. Sublimarea maschează temperatura la care are loc piroliza (fig. 3)

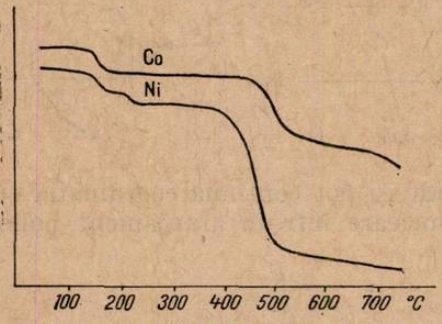


Fig. 3

În regiunile de temperaturi ridicate, curbele sublimării se suprapun peste curbele descompunerii.

Complecsi bipiridilici Despre complecşii bipiridilici se cunosc puţine. Complecşii, avînd ca ligand 2,2′ — dipiridilul, se obţin printr-o serie de reacţii de descompunere schiţate mai jos :

$$[Co(bipy)_3]Cl_2 \cdot HO_2 \xrightarrow[Na]{140-160^\circ} \underset{roşu}{Co(bipy)_2Cl_2} \xrightarrow[150^\circ]{vacuum} \underset{verde}{Co(bipy)_{1.33}Cl_2} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{vacuum\ 220^\circ} \alpha\ \underset{albastru\ deschis}{Co(bipy)Cl_2} \\ \xrightarrow[N_2\ 285-290^\circ]{} \beta\ \underset{albastru\ închis}{Co(bypy)Cl_2} \end{cases} \xrightarrow[vacuum,\ 290^\circ]{vacuum\ 250^\circ} Co(bipy)_{0.80}Cl_2 \xrightarrow[270^\circ]{vacuum} \underset{albastru\ intens}{Co(bipy)_{0\ 50}Cl_2}$$

$$[Ni(bipy)_3]Cl_2 \cdot 7H_2O \xrightarrow[210^\circ]{N_2} \underset{verde}{Ni(bipy)_2Cl_2} \xrightarrow[240^\circ]{N_2} \underset{bleu\text{-}verde}{Ni(bipy)_{1\cdot33}Cl_2} \xrightarrow[240^\circ]{vacuum} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{galben}{Ni(bipy)Cl_2} \xrightarrow[270]{vacuum} \underset{verde}{Ni(bipy)_{0.50}Cl_2}$$

$Ni,Co(bipy)_2Cl_2$ au structură octoedrală, nu sînt izomorfi

$Ni, Co(biby)_{1,33}Cl_2$ Difracţia cu raze X arată că aceşti doi compuşi sînt izomorfi şi demonstrează clar că nu sînt un amestec de $M(bipy)_2Cl_2$(produs iniţial) şi $M(bipy)Cl_2$ (produs final). Spectrele de absorbţie (fig. 4,5) ale acestor compuşi, prezintă caracteristici pentru ambele coordinări : octoedral şi tetraedral. Spectrele sînt studiate comparativ cu ale complecşilor Ni, $Co(bi\ py)_2Cl_2$ octoedrali şi al $[P_4As]_2[Co, NiCl_4]$ tetraedrali.

Pentru a satisface cerinţele stoechiometrice şi stereochimice, au fost formulaţi ca $M_3(bipy)_4Cl_6$ care este o unitate trinucleară : un tetraedru de MCl_4 se înterpătrunde prin 2 atomi de clor cu 2 octaedre separate de $M(bipy)_2Cl_2$

Un alt aranjament posibil ar fi cel sub formă de ioni :

$$[(bipy)_2\ MCl_2\ M(bipy)_2]^{2+}\ [MCl_4]^{2-}$$

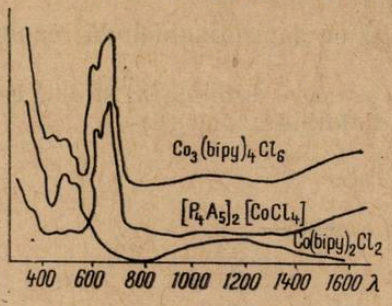


Fig. 4

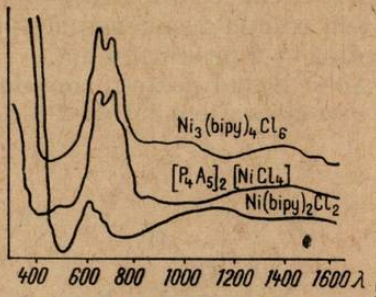


Fig. 5

Alegerea este îngreunată de anumite date de solubilitate M(bipy) · · Cl_2 — se prezintă sub formele α și β, analoage formelor α și β ale $Co(py)_2Cl_2$. Determinările de structură au fost făcute pe baza acestei similarități (fig. 6)

Studiile cu raze X au dovedit existența lanțului polimeric cu un octaedru la bază, pentru complexul α piridinic. Compusul α bipiridinic, albastru deschis, se prezintă sub formă de polimeri, în care cei doi atomi de azot ocupă poziție cis astfel încît lanțul octaedrilor diferă de cel al compusului cu piridină. Prin analogie, pentru Co bipy Cl_2 s-a atribuit structura tetraedrală.

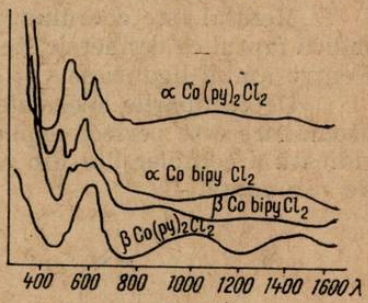
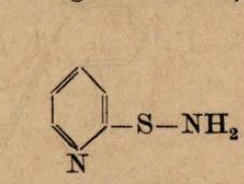
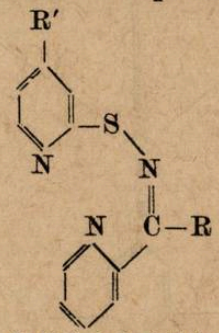


Fig. 6

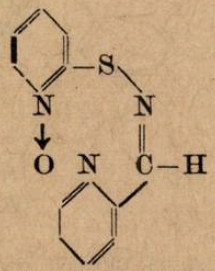
Complecși cu liganzi derivați de la 2-sulfenamidopiridină.



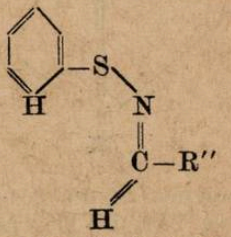
I 2-sulfamido-piridina



II R′=R=H N-2-tiopiridină piridinalimină
III R=H; R′=CH_3 N-2 tio-4-metilpiridină — -2-piridinalimină



V N-2 tiopiridină-1-oxid-piridinalimină

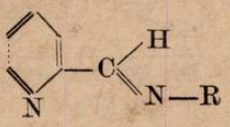


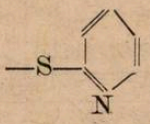
VI etilensalfamidopirdină

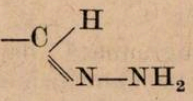
Complecşii obţinuţi sînt de tipul $[ML_2]X_2$ şi $[ML_3]X_2$ unde L = ligand şi X = anion monovalent — Tipul de complex obţinut depinde de posibilitatea de coordinare a anionului.

Din reacţia 2 sulfenamido-piridină cu 2 piridinaldehidă rezultă N-2 tiopiridină — 2 piridinalimină.

Acest ligand poate fi considerat ca o α — diimină (a) şi deci este posibilă o comparaţie a lui cu 2-piridin dialdihidrazona (b)

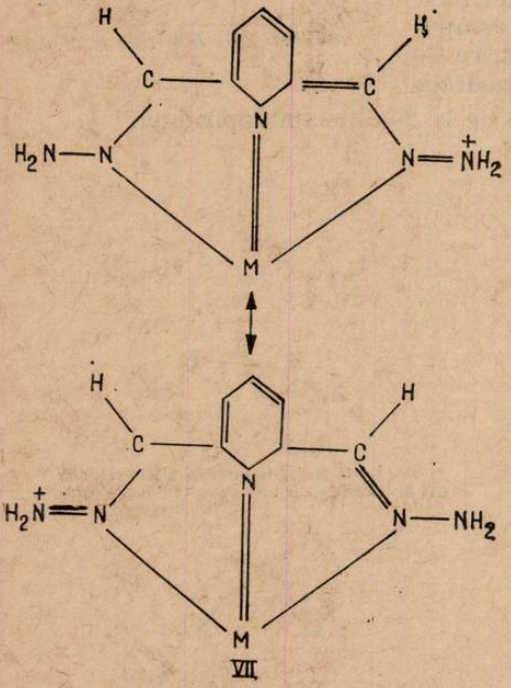


a) R= 

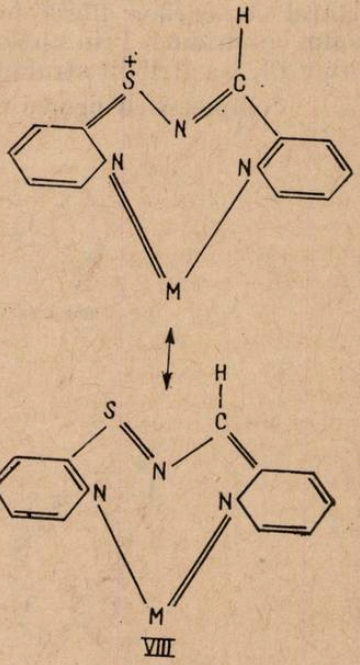
b) R= 

Metalul este coordinat la cei trei atomi de azot. Modelele moleculare indică faptul că cerinţele sterice ale moleculelor sînt aproximativ, aceleaşi. Pentru ambii liganzi se vor obţine configuraţii asemănătoare.

Determinările spectrale au confirmat presupunerea făcută. Această asemănare este perfect explicată dacă ţinem seama că stabilitatea relativ ridicată a complecşilor din clasa α-diiminelor este un rezultat al formelor de rezonanţă.



VII



VIII

Asemenea forme canonice pot fi scrise şi pentru liganzii (a) şi (b) sub formele VII şi VIII. Legătura dintre metal şi azot capătă un caracter parţial de dublă legătură.

Au fost preparaţi complecşi de forma NiL_2X_2 unde L este un derivat funcţional al 2-etil aminopiridinei : de asemenea se cunosc complecş ai cobaltului şi nichelului cu tioureea şi etilendiamina.

Clasa complecşilor piridin-metalici, foarte variată şi bogată, prezintă o importanţă deosebită pentru chimia analitică. Proprietăţile unor complecşi de acest tip, au făcut posibilă elaborarea unor metode noi de analiză gravimetrică sau volumetrică.

Aplicaţii ale complecşilor piridin-metalici se întîlnesc în metalurgie, chimia organică la cataliză, etc.

Domeniul complecşilor piridin-metalici oferă posibilităţi multiple de studii teoretice şi practice, deşi a constituit şi pînă acum obiectul multor cercetări.

CU PRIVIRE LA METODICA PREDĂRII TEMEI : „LEGEA LUI OHM ÎN CURENT ALTERNATIV (ÎN LICEU)

VIERU P. STAICU C. Galaţi

1. Însuşirea noţiunilor de fizică de către elevii de liceu, prezintă o serie de dificultăţi generate şi de faptul că unele relaţii matematice importante sînt date de-a-gata în manuale. Pe de altă parte, unele demonstraţii experimentale nu ilusterează în suficientă măsură notele specifice ale diferitelor fenomene studiate.

Un exemplu de acest mod de tratare îl constituie tema : „Legea lui Ohm în curent alternativ".

a/ În cadrul acestei teme sînt date fără demonstraţie expresiile următoarelor mărimi : reactanţa inductivă, reactanţa capacitivă şi valorile efective ale intensităţii şi tensiunii curentului alternativ,

b/ Expresia impedanţei circuitului de curent alternativ se obţine prin compunerea vectorială a căderilor de tensiune de pe elementele circuitului (R, L, C) ; metoda amintită, fiind prezentată ca o reţetă de calcul, nu este însoţită de o argumentaţie adecvată, care de altfel este şi greu de adus, ţinînd seama de pregătirea elevilor.

c/ Experienţele demonstrative indicate se referă la rolul pe care-l au bobina şi condensatorul în circuitul de curent alternativ. Nu sînt indicate experienţe care să contribuie la o însuşire temeinică a noţiunilor introduse în cadrul acestei teme. Din expresiile celor două reactanţe, inductivă şi capacitivă, rezultă că reactanţa inductivă este proporţională cu frecvenţa, iar reactanţa capacitivă este invers proporţională cu frecvenţa. Ţinînd seama de faptul că expresiile sînt date fară demonstraţie, această dependenţă trebuie ilustrată experimental. O demonstraţie de motivare a procedeului vectorial de compunere a tensiunilor era deasemenea necesară pentru a se evita însuşirea unor legi importante ale fizicii ca pe nişte reţete, în dauna unor raţionamente logice conştiente.

2. Neajunsurile menţionate pot fi înlăturate folosindu-se în mai mare măsură instrumentul matematic şi o gamă mai largă şi mai variată de experienţe demonstrative. Instrumentul matematic şi demonstraţiile experimentale trebuie să formeze o unitate organică, între ele trebuie să se realizeze o simbioză metodică. Nivelul de pregătire matematică al elevilor şi posibilităţile materiale de realizare a demonstraţiilor experimentale sînt principalele elemente care determină metodele de prezentare a unei anumite teme de fizică.

Ţinînd seama de aceasta, tema : „Legea lui Ohm în curent alternativ" ar putea fi prezentată mai coerent şi mai accesibil folosindu-se unele noţiuni, de trigonometrie, simple şi cunoscute de elevi. Suportul experimental al instrumentului matematic menţionat, îl constituie vizualizarea caracterului oscilant al curentului alternativ cu ajutorul oscilografului. Cu ajutorul osciloscopului catodic şi al unui generator de frecvenţă variabilă se pot realiza o serie de experienţe de verificare cum sînt : rolul bobinei şi condensatorului în circuitul de curent alternativ, defazajul dintre căderile de tensiune pe elementele circuitului, relaţia dintre tensiuni. Cu ajutorul generatorului de frecvenţă se poate verifica dependenţa reactanţelor de frecvenţă. Realizarea acestor experienţe depinde de dotarea laboratoarelor.

3. *Circuit de curent alternativ cu rezistenţă.* Tensiunea debitată de un generator de curent alternativ fiind de forma :

$$u = U_m \sin \omega t \qquad 3.1$$

intensitatea curentului alternativ care circulă prin rezistenţa R va fi dată de relaţia :

$$i = \frac{U}{R} = \frac{U_m}{R} \sin \omega t = I_m \sin \omega t \qquad 3.2$$

unde u şi i sînt valorile instantanee ale tensiunii şi intensităţii iar U_m şi I_m valorile lor maxime.

Din punct de vedere practic prezintă interes mărimile care exprimă acţiunea curentului alternativ într-un interval de timp oarecare. Acestea, numite valori efective, se definesc în comparaţie cu mărimile caracteristice curentului continuu care produce efecte echivalente cu ale curentului alternativ în acelaşi interval de timp. Se numeşte valoare efectivă a curentului alternativ dat, valoarea numeric egală cu intensitatea curentului continuu care în acelaşi interval de timp, produce în aceeaşi rezistenţă, aceeaşi cantitate de căldură.

Expresia energiei consumată de rezistenţa R este dată de relaţia :

$$W = u \cdot i \cdot t \qquad 3.3$$

în care înlocuind pe u şi i se obţine :

$$W = U_m I_m \sin^2 \omega t \cdot t = U_m I_m \frac{1}{2} (1 - \cos 2\,\omega t) \cdot t \qquad 3.4$$

Cel de al doilea tomen al parantezei este nul, deoarece $\cos 2\omega t$, în timp de o perioadă, va lua astfel de valori, încît suma valorilor sale pozitive va fi egală cu suma valorilor negative, aşa cum se observă şi din tabelul de mai jos.

$$\cos 2\omega t = \cos \frac{4\pi}{T} t = \begin{cases} -1 \text{ pentru } t = T/4 \\ +1 \text{ pentru } t = T/2 \\ -1 \text{ pentru } t = 3T/4 \\ +1 \text{ pentru } t = T \end{cases} \qquad 3.5$$

Ţinînd seama de această observaţie, relaţia 3.4 devine :

$$a)\ W = \frac{U_m I_m}{2} t \quad b)\ W = \frac{R I_m^2}{2} t \quad c)\ W = \frac{U_m^2}{2} t \qquad 3.6$$

Energia echivalentă produsă de un curent continuu care ar alimenta aceeaşi rezistenţă în acelaşi interval de timp t, este dată de relaţiile :

$$a)\ W = U \cdot I \cdot t \quad b)\ W = R \cdot I^2 t \quad c)\ W = \frac{U^2}{R^2} t \qquad 7$$

Din relaţiile 3.6 şi 3.7 se obţine :

$$a)\ I_{ef} = \frac{I_m}{\sqrt{2}} \quad b)\ U_{ef} = \frac{U_m}{\sqrt{2}} \qquad 8$$

unde I şi U sînt valorile efective ale intensităţii şi tensiunii. Pe baza relaţiilor 3.8 se obţin pentru legea lui Ohm şi pentru energia electrică a circuitului de curent alternativ cu rezistenţă, expresii analoage cu cele din curentul continuu.

$$a)\ I = \frac{U}{R} \quad b)\ W = U \cdot I \cdot t \qquad 9$$

4. *Circuit de curent alternativ cu inductanţă.* Să considerăm circuitul din fig. 4.1 în care L este inductanţa unei bobine cu rezistenţa ohmică neglijabilă şi U_{ef} tensiunea efectivă debitată de un generator de curent alternativ. Datorită tensiunii aplicate, prin bobină va circula un curent $i = I_m \sin \omega t$ care va produce în ea o tensiune electromotoare de autoinducţie e.

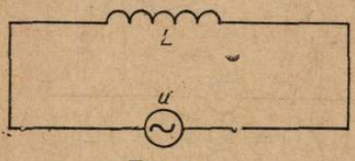


Fig. 4.1

$$e = -L \frac{\Delta i}{\Delta t} \qquad 4.1$$

Aplicînd circuitului legea a II-a a lui Kirchhoff rezultă :

$$e + u = 0 \qquad 4.2$$

de unde se obţine în baza relaţiei 4.1 că

$$u = -e = L \frac{\Delta i}{\Delta t} \qquad 4.3$$

La un moment dat t_1, oarecare, $i_1 = I_m \sin \omega t_1$ şi după un interval de timp $\Delta t = t_2 - t_1$, foarte mic în raport cu perioada T a curentului alternativ, intensitatea devine $i_2 = I_m \sin \omega t_2$. Calculînd variaţia curentului în intervalul de timp Δt şi introducînd-o în 4.3, se obţine :

$$u = L \frac{I_m}{\Delta t} (\sin \omega t_2 - \sin \omega t_1) = 2L \frac{I_m}{\Delta t} \cdot \frac{t_2 + t_1}{2} \cdot \sin \omega \frac{t_2 - t_1}{2}$$

pentru Δt suficient de mic în comparaţie cu T, $t_2 = t_1 = t$ şi

$$\sin \omega \frac{t_2 - t_1}{2} = \sin \omega \frac{\Delta t}{2} = \omega \frac{\Delta t}{2}$$

Ţinînd seama de aceste aproximări, relaţia 4.3 devine :

$$u = L \cdot I_m \cos \omega t \cdot \omega \qquad 4.4$$

Pentru $t = 0$, $u = U_m$ și relația 4.4 devine :

$$U_m = \omega L \cdot I_m \text{ sau } X_L = \frac{U_m}{I_m} \qquad 4.5$$

unde $X_L = \omega L$ este reactanța inductivă. Exprimînd valorile maxime în funcție de valorile efective se obține rexpresia legii lui Ohm :

$$I = \frac{U}{X_L} \qquad 4.6$$

Din relațiile 4.4 și 4.5 rezultă relația :

$$u = U_m \cos \omega t = U_m \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \qquad 4.7$$

Comparînd între ele relațiile 3.2 și 4.7 se constată că tensiunea este defazată cu $\pi/2$ înainte intensității, așa cum se observă și în fig. 4.2

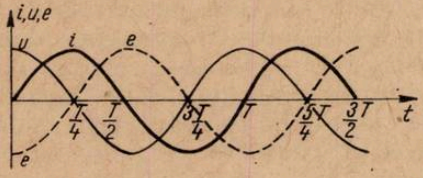


Fig. 4.2

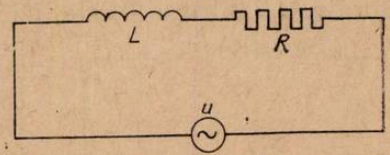


Fig. 5.1

5. *Circuit de curent alternativ cu inductanță și rezistență.* Tensiunea instantanee de la bornele generatorului va determina pe cele două elemente ale circuitului R și L (fig. 5.1) căderile de tensiune u_R și u_L, de unde rezultă ; pe baza celor studiate anterior :

$$u_L = U_{mR} \sin \omega t \qquad 5.1$$

$$u_L = U_{mL} \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \qquad 5.2$$

dar tensiunea de la bornele generatorului este

$$u = u_R + u_L \qquad 5.3$$

Tensiunea de la bornele generatorului va fi defazată față de intensitatea curentului cu un anumit unghi φ datorită elementelor circuitului și din această cauză va fi dată de relația :

$$u = U_m \sin (\omega t + \varphi) \qquad 5.4$$

Înlocuind în 5.3 expresiile lui u, u_R și u_L se obține :

$$U_m \sin (\omega t + \varphi) = U_{mR} \sin \omega t + U_{mL} \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \qquad 5.5$$

dezvoltînd funcția sinus se obține :

$$(U_m \cos\varphi - U_{mR}) \sin \omega t + (U_m \sin \varphi - U_{mL}) \cos \omega t = 0 \qquad 5.6$$

Relația 5.6 fiind valabilă pentru orice valoare a lui t, înseamnă că coeficienții lui sin ωt și ai lui cosωt trebuie să fie nuli. Deci :

$$a)\ U_{mR} = U_m \cos \varphi \qquad 5.7$$

$$b)\ U_{mL} = U_m \sin \varphi$$

Ridicînd la pătrat relațiile 5.7 și adunîndu-le rezultă :

$$U_m = \sqrt{U_{mR}^2 + U_{mL}^2} \qquad 5.8$$

Folosind relațiile 3.2 și 4.5 se obține :

$$I_m = \frac{U_m}{Z} \qquad 5.9$$

unde $Z = \sqrt{R^2 + X_L^2}$ se numește impedanța circuitului. În baza relațiilor 3.8 se obține expresia legii lui Ohm

$$I = \frac{U}{Z} \qquad 5.10$$

Defazajul dintre tensiunea U și curentul din circuit se obține prin împărțirea relațiilor b 5.7 și a 5.7

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{U_{mL}}{U_R} = \frac{X_L}{R} \text{ de unde } \varphi = \operatorname{arc\ tg} \frac{\omega L}{R} \qquad 5.11$$

6. *Circuit de curent alternativ cu capacitate.* Tensiunea de alimentare a circuitului fiind variabilă, rezultă că și sarcina electrică de pe armăturile condensatorului va varia. Presupunînd că la un moment dat t_1 sarcina de pe a mături este q_1 și că ea devine q_2 după un interval de timp $\Delta t = t_2 - t_1$ foarte mic în comparație cu perioada curentului alternativ, intensitatea curentului din circuit poate fi calculată cu ajutorul relației de definiție :

$$i = \frac{\Delta q}{\Delta t} \qquad 6.1$$

Știind că tensiunea de alimentare, alternativă, este dată de relația

$$u = U_m \sin \omega t \qquad 6.2$$

și că sarcina q este

$$q = C \cdot u \qquad 6.3$$

rezultă :

$$i = \frac{C \cdot U_m}{\Delta t} (\sin \omega t_2 - \sin \omega t_1) \qquad 6.4$$

În baza condițiilor puse la paragraful 4 și pe baza acelorași calcule, rezultă :

$$i = \omega C \cdot U_m \cos \omega t \qquad 6.5$$

Pentru $t = o$, $i = I_m$ și în baza acestei condiții relația 6.5 devine :

$$I_m = \frac{U_m}{X_c} \qquad 6.6$$

unde $X_C = 1/\omega C$ se numește reactanță capacitivă. În baza relațiilor 3.8 se obține expresia legii lui Ohm și pentru acest circuit.

$$I = \frac{U}{X_C} \qquad 6.7$$

Din relațiile 6.5 și 6.6 rezultă pentru intensitatea curentului

$$i = I_m \cos \omega t = I_m \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \qquad 6.8$$

Comparînd relația 6.8 cu relația 6.2 se constată că intensitatea este defazată în urma tensiunii cu $\pi/2$, defazaj reprezentat în fig. 6.2

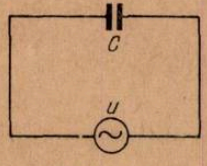


Fig. 6.1

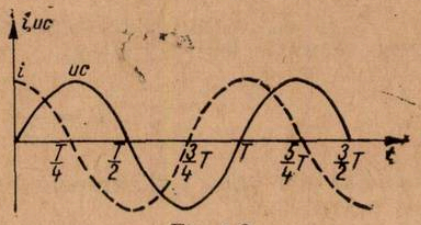


Fig. 6.2

7. *Circuit de curent alternativ cu rezistență, inductanță și capacitate.* În fig. 7.1 se reprezintă un circuit cu R, L și C, unde R este rezistența ohmică a tuturor elementelor din circuit. Din studiul circuitelor de curent alternativ, de la paragrafele precedente, am constatat următoarele :

— tensiunea u_R este în fază cu intensitatea
— tensiunea u_L este defazată înaintea intensității cu $\pi/2$
— tensiunea u_C este defazată în urma intensității cu $\pi/2$

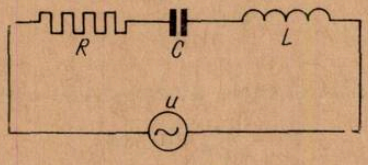


Fig. 7.1

Ținînd seama de aceste constatări și presupunînd intensitatea curentului de forma cunoscută $i = I_m \sin \omega t$, rezultă pentru tensiuni mătoarele expresii :

$$\begin{aligned} &a)\ u_R = U_{mR} \sin \omega t \\ &b)\ u_L = U_{mL} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \\ &c)\ u_C = U_{mC} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \\ &d)\ u = U_m \sin (\omega t + \varphi) \end{aligned} \qquad 7.1$$

Aplicînd circuitului legea a I-a a lui Kirchhof şi folosind aceleaşi procedee de calcul ca şi la paragraful 4 se obţine :

$$\begin{aligned} &a)\ U_m \sin \varphi = U_{mL} - U_{mC} \\ &b)\ U_m \cos \varphi = U_{mR} \end{aligned} \qquad 7.2$$

şi apoi

$$I = \frac{U}{Z} \qquad 7.3$$

şi pentru defazaj

$$\varphi = \operatorname{arc\,tg} \frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{R} \qquad 7.4$$

unde Z este impedanţa circuitului, dată de relaţia

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} \qquad 7.5$$

Prin particularizarea relaţiilor 7.3 şi 7.4 se obţin relaţiile care se aplică tuturor circuitelor analizate.

8. Această manieră de tratare a temei : „Legea lui Ohm în curent alternativ" prezintă avantajul că plecîndu-se de la o singură experienţă demonstrativă, vizualizarea variaţiei sinusoidale a curentului alternativ, se pot stabili toate relaţiile menţionate, pe baza unui instrument matematic simplu, cunoscut de elevi şi utilizat într-o măsură şi mai mare la tratarea mişcării oscilatorii cu un an în urmă, la clasa a X-a. Experienţele de verificare a legii lui Ohm pentru fiecare circuit în parte, pentru intuirea mărimilor introduse ca şi pentru dependenţa lor de frecvenţă, vor constitui experienţe de verificare, care se pot realiza în funcţie de dotarea laboratoarelor.

DIN VIAŢA SOCIETĂŢII

Societatea de Ştiinţe Fizice şi chimice a organizat la Bucureşti în ziua de 6 iulie 1969 a doua „Conferinţă pe ţară a Societăţii" care a avut ca ordine de zi :

— prezentarea dării de seamă a S.S.F.C. (1.01.1964— 1.07.1969)

— raportul comisiei de cenzori

— completări la Statutul S.S.F.C.

— alegerea membrilor Consiliului şi al Biroului S.S.F.C.

Consiliul Societății de Științe Fizice și Chimice.

1. *Acatrinei Mihai* Lic. A. T. Laurian Botoșani
2. *Ababi Maria*, prof. gr. II, Lic. V. Roaită Rm. Vîlcea
3. *Agîrbiceanu Ion*, prof. dr. docent m.c. Acad. Inst. Polit București
4. *Ailincăi Mragareta*, prof. emerit, Lic. Dr. P. Groza Buc.
5. *Albu Constantin*, lector dr., Univ. București
6. *Alimănescu Carmen*, prof. gr. II Lic. Em. Racoviță Buc.
7. *Apostol Victor*, prof. gr. II, Lic. 1 Craiova
8. *Atanasiu Virgil*, conf. I.P.C.D. București
9. *Barna Iosif*, prof. Lic. 1 Reșița
10. *Bădărău Eugen*, Acad. prof. dr. docent I. F. București
11. *Beșliu Călin*, conf. dr. Univ. București
12. *Brezeanu Marieta*, conf. dr. Univ. București
13. *Buzu Iulian*, Lic. Roșiori de Vede
14. *Calinicenco Nicolae*, prof. univ. dr. docent Univ. Iași
15. *Calistru Ana*, prof. Lic. Sibiu
16. *Cancer Numitor*, prof. gr. II Insp. Sc. Jud. Gorj
17. *Călușariu Mircea*, prof. Lic. Bistrița Năsăud
18. *Ciocaneli Silviu*, prof. gr. II, Lic. 1 Buzău
19. *Ciorăscu Florin*, prof. dr. docent m.c. Acad. Univ. Buc.
20. *Ciric Romulus*, prof. gr. II Lic. Caransebeș
21. *Ciulacu Ion*, prof. Insp. Șc. Jud. Vrancea
22. *Coman Iustin*, prof. Lic. 1 Slatina
23. *Constantinescu Cristian*, conf. univ. dr. Univ. Buc.
24. *Corciovei Aretin*, conf. dr. I. F. A. București
25. *Covaci Gavril*, prof. Lic. M. Eminescu Satu Mare
26. *Cianga Lia*, prof. Lic. 4 Iași
27. *Drăghici Ion* prof. L. Decebal Deva
28. *Drăgulescu Coriolan* acad. prof. dr. docent Inst. Polit. Timiș.
29. *Floareș Angela* Lic. Al. T. Laurian Botoșani
30. *Gaboș Zoltan* prof. univ. Babeș Bolyai Cluj
31. *Gavrilă Ilie* lector, Inst. Ped. Brașov
32. *Gheorghiu Virgil*, prof. univ. Inst. Ped. Craiova
33. *Gogan Mircea* prof. Lic. 1 Turnu Severin
34. *Hangea Nicolae* conf. dr. Inst. Ped. București
35. *Helgiu Iulian* conf. dr. Inst. Ped. Cluj
36. *Horvat Atila* conf. Inst. Ped. Tg. Mureș
37. *Hulubei Horia* acad. prof. dr. docent C. E. N. București
38. *Humeni Vladimir* Prof. Lic. 1 Piatra Neamț
39. *Ionescu V. Theodor* acad. prof. dr. docent Fac. Fizică Univ. București
40. *Ivașcu Marin* dr. cercet. princ. I.F.A. București
41. *Cocsis Alex.* prof. Lic. 5 Brașov
42. *Lamoth Petre* prof. univ. Timișoara
43. *Liteanu Candid* prof. univ. dr. Univ. Babeș Bolyai Cluj
44. *Manole Nicolae* prof. Insp. Sc. Jud. Buzău
45. *Martalogu Nicolae* conf. dr. șef Lab. Cercet. IFA Buc.
46. *Mateiaș Teofil* prof. Lic. 1 Arad
47. *Mărculetiu Virgil* conf. dr. Inst. Polit. București
48. *Mihu Vasile*, prof. dr. docent Univ. București
49. *Mihul Clin* prof. univ. dr. docent Univ. Iași
50. *Miu Petruța* secretar științific S.S.F.C. București
51. *Murgulescu Ilie* acad. prof. dr. docent Univ. București
52. *Năduh Ana* prof. gr. II Lic. 3 Tîrgoviște
53. *Nenițescu Costin* acad. prof. dr. docent Inst. Polit. Buc.
54. *Niciu Olga* prof. gr. II Lic. N. Bălcescu Cluj
55. *Nicolescu Cleopatra* prof. Lic. Ploiești
56. *Nicula Alex.* conf. dr. Univ. Babeș Bolyai Cluj
57. *Nistor Gal* prof. Lic. 1 Oradea
58. *Obreja Victor* prof. Insp. Sc. Jud. Brăila
59. *Olasz Francisc* prof. Lic. Tg. Secuiesc
60. *Panaiot Lidia* prof. gr. II Lic. N. Bălcescu București
61. *Perneș Elisabeta* prof. Lic. Zalău
62. *Petrescu Alex. Dan* conf. dr. docent Inst. Ped. Pitești
63. *Șova Aurica* Lic. Bacău
64. *Picu Eleonora* prof. Lic. Decebal Deva
65. *Potoceanu Dîru* prof. Lic. 1 Vaslui
66. *Ripan Raluca* acad. prof. dr. docent Univ. Cluj
67. *Roșianu Oscar* prof. gr. I Lic. Spiru Haret Buc.
68. *Rusescu Cornel* conf. Inst. Ped. Galați
69. *Sahini Victor* prof. dr. docent m. c. Acad. Univ. Buc.
70. *Sava Marieta* prof. gr. I Lic. M. Sadoveanu Buc.

71. *Săveanu Lucius* prof, univ. dr. docent Inst. Ped. Cţa
72. *Sbierea Ion* lector Inst. Ped. Suceava
73. *Sekey Ion* prof. Lic. Alba Iulia
74. *Şerbănescu Ecaterina* prof. gr. II Lic. S. Haret Buc.
75. *Simionescz Cristofor* acad. prof. dr. docent Inst. Polit. Iaşi
76. *Spacu Petre* prof. dr. docent m.c. Acad. Univ. Buc.
77. *Stănciulescu Ion* prof. Lic. M. Viteazul Bucureşti
78. *Stănescu Nicolae* prof. gr. I Inst. St. Ped. Bucureşti
79. *Sterian Rodica* prof. gr. II Lic. Gh. Lazăr Bucureşti
80. *Stoicovici Ion* lector, Inst. Ped. Baia Mare
81. *Susler Alfred* prof. gr. I Timişoara
82. *Tănease Dtru* prof. gr. I Lic. M. Eminescu Bucureşti
83. *Tîrnoveanu Romulus* prof. Insp. Sc. Tg. Mureş
84. *Tutuoveanu Vasile* prof. univ. dr. docent Univ. Iaşi
85. *Titeica Serban* acad. prof. dr. docent Univ. Bucureşti
86. *Tuţuianu Valeria* prof. gr. II Constanţa
87. *Ursu Ion*, prof. dr. docent m.c. Acad. I.F.A. Bucureşti
88. *Vidor Antal* prof. Lic. Miercurea Ciuc
89. *Vira Nicolae* prof. Lic. Slobozia
90. *Voichiţa Dragu* prof. gr. II Lic. 2 Cţa
91. *Volker Herman* Lic. Gh. Lazăr Sibiu
92. *Zăgănescu Mircea* conf. dr. Univ. Iaşi

Membrii supleanţi

1. *Boia Eugen* prof. Lic. 1 Piteşti
2. *Rusu Victor* prof. Lic. Oradea
3. *Vieru Petre* lector Inst. Ped. Galaţi

Comisia de cenzori a S.S.F.C.

1. *Gheorghe Brătescu* prof. dr. Univ. Bucureşti
2. *Mircea Mironescu* prof. gr. I Lic. Gh. Sincai Buc.
3. *Doina Tirea* prof. Lic. 34 Bucureşti

Îu prima şedinţă, Consiliul, a ales

Biroul Societăţii de Ştiinţe Fizice şi Chimice.

1. *Albu Constantin*, lector dr. Univ. Bucureşti membru
2. *Calinicenco Nicolae* prof. dr. docent, Univ. Iaşi vicepreşedinte la secţia fizică
3. *Drăgulescu Coriolan*, acad. prof. dr. docent Inst. Polit Timişoara membru
4. *Gabos Zoltan*, prof. Univ. Babeş Bolyai Cluj membru
5. *Ionescu V. Theodor*, acad. prof. dr. docent Univ. Bucureşti preşedinte
6. *Martalogu Nicolae*, dr. şt. fizice, I.F.A. Bucureşti secretar general
7. *Mihu Vasile*, dr. docent, Univ. Bucureşti membru
8. *Miu Petruţa*, secretar ştiinţific
9. *Murgulescu I. G.*, Acad. oprof. dr. docent univ. Bucureşti vicepreşedinte la secţia chimie
10. *Panaiot Lidia* prof. gr. II Lic. 1 Bucureşti membru
11. *Roşianu Oscar* prof. gr. I, Bucureşti membru
12. *Sahini Victor*, prof. dr. m. c. Acad. Univ. Bucureşti membru
13. *Sava Marieta*, prof. gr. I Lic. „M. Sadoveanu Bucureşti membru
14. *Stănescu Nicolae*, prof. gr. I Inst. St. Ped. Bucureşti membru
15. *Susler Alfred*, prof. gr. I Timişoara membru supleant
16. *Serbănescu Ecaterina*, prof. gr. II Bucureşti membru
17. *Ripan Raluca*, acad. prof. dr. docent, Univ. Cluj membru supleant

CĂTRE CITITORII REVISTEI

Vă rugăm să ne trimiteţi în scris pe adresa redacţiei sugestiile Dv., articole, note de fizică şi chimie, de asemenea de aparate construite, probleme propuse de dv. însoţite de soluţiile lor redactate foarte clar, şi alt material destinat publicării. Textul trebuie dactilografiat la două rînduri formulele scrise îngrijit — pentru formulele structurale la chimie este necesară şi transcrierea lor separată — iar schiţele sau desenele, făcute pe hîrtie de calc, totul în două exemplare.

Articolele, problemele, notiţele, etc. trebuiesc semnate clar şi însoţite de adresa expeditorului pentru a putea eventual purta corspondenţă în legătură cu materialul trimis, precum şi pentru retribuirea colaborării.

Tirajul fiind limitat vă rugăm să faceţi din vreme abonamente pentru anul 1970.

I. P. I. — c. 3506

43 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ŞTIINŢE FIZICE ŞI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VI

8

AUGUST 1969

REDACŢIA REVISTEI DE FIZICĂ ŞI CHIMIE
STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7, BUCUREŞTI–46, TELEFON 16.42.56

SUMAR

Pag.

I. Gavrilă, Braşov

Aspecte ale cercetării în domeniul ultrasunetelor în R.S.R. 281

Dorel Pîrvu, Timişoara

Asupra transpoziţiei Neber a cetoximelor 287

Virgil Olariu, Mihai Tofan, Braşov

Oscilator cu caracteristică elastică exponenţială 291

Aurel Gonţeanu, Harlad Lingner, Petroşani

Montajul Poggendorff — Du Bois — Reymond 296

Elisabeta Nacsadi, Georgeta Horga, Tg. Mureş

Modelarea prin experienţe simple de laborator a unor procese tehnologice, la predarea în şcoală a temei „Metale" 303

Candin Liteanu şi *Maria Marc*, Cluj

Bazele termodinamice ale distilării selective 308

* * *

Statutul Societăţii de Ştiinţe Fizice şi Chimice 317

COMITETUL DE REDACŢIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin .D. .Albu**, lector univ.; **Teodor Bohăţiel**, asist. univ.; **Simion Bulgarea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Korner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor şef

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul VI nr. 8 august 1969

ASPECTE ALE CERCETĂRII ÎN DOMENIUL ULTRASUNETELOR ÎN R.S.R.

lect. univ. *I. GAVRILĂ*, Braşov

Ultraacustica este un nou şi important capitol al acusticii, care se îmbogăţeşte mereu mai mult pe baza cercetărilor intense ce se fac în ultimul timp.

Studiul mai aprofundat al ultrasunetelor a început o dată cu dezvoltarea tehnicii care a creat posibilităţi largi de producerea lor — de frecvenţe din ce în ce mai ridicate şi intensităţi din ce în ce mai mari — care a permis cunoaşterea efectelor ultrasonice şi folosirea lor cu succes în diferite domenii ale fizicii, chimiei, biologiei, în medicină, industrie etc. Dezvoltarea acestui studiu se poate considera începînd din primul deceniu al secolului nostru, cînd fizicianul rus Lebedeev (1907) a reuşit să producă ultrasunete cu frecvenţa de 300 kHz, continuîndu-se cu cercetările importante ale fizicianului francez Paul Langevin (1917—1921) care, pe lîngă faptul că a elaborat metode de obţinerea ultrasunetelor de mare intensitate, a descoperit şi unele aplicaţii importante ca : măsurarea adîncimii mărilor, detectarea submarinelor etc.

În al treilea deceniu al sec. 20 pe baza proprietăţii ultrasunetelor se pun bazele defectoscopiei ultrasonice, (Sokolov, 1928), care are un larg domeniu de aplicaţii în industrie.

Cunoaşterea efectelor ultrasunetelor a creat largi posibilităţi în studierea proprietăţilor fizice ale corpurilor solide (studierea vibraţiilor reţelei cristaline a corpurilor solide, a proprietăţilor magnetice ale materialelor feromagnetice etc.), accelerarea unor procese de reacţie chimică, mărirea mobilităţii ionilor în soluţiile de electroliţi. În biologie s-a constat că ultrasunetele stimulează facultatea şi puterea de germinaţie a seminţelor, creşterea mai puternică a plantelor, sporirea producţiei. În industrie aplicarea metodelor ultrasonice de măsurare şi control şi altele constituie un factor important în realizarea procesului de producţie.

Cercetarea şi aplicarea proprietăţilor ultrasunetelor în diferite domenii ale fizicii, chimiei, în biologie, medicină, industrie au preocupat şi pe oamenii de ştiinţă români. Încă din al treilea deceniu al secolului nostru sînt publicate unele cercetări în domeniul ultrasunetelor. De exemplu, fizicianul N. Marinesco, publică lucrări privind acţiunea biologică a ultrasunetelor, obţinerea unor coloizi cu ajtorul ultrasunetelor [1] etc.

De asemenea proprietăţile ultrasunetelor şi aplicaţiile lor, în cursurile de fizică, se dezvoltă — din cîteva rînduri cît cuprindeau cursurile pînă în anii 1940 — în cîteva paragrafe, mai tîrziu, pentru ca în prezent să cuprindă un capitol suficient de dezvoltat.

O cercetare mai intensă în domeniul ultrasunetelor a avut loc în special în ultimele două decenii, cînd din îndrumarea şi sub impulsul dat de Comisia de acustică a Academiei R.S.R., colective din ce în ce mai numeroase au

început să rezolve teme din domeniul ultraacusticii în cadrul cercetării fundamentale și mai ales în cadrul cercetării aplicative.

Din punct de vedere al dinamicii dezvoltării studiului în domeniul ultrasunetelor și al aplicațiilor lor, dacă se ține cont de problemele abordate și de lucrările publicate în revistele de specialitate putem considera mai multe etape de dezvoltare.

Prima etapă de dezvoltare putem încerca s-o cuprindem între anii 1950—1955, care se caracterizează prin publicarea unui număr mai mare de articole de informare științifică în acest domeniu cu colaborarea unor fizicieni cu renume din străinătate ca Sokolov, sau din țară ca E. Bădărău.

În această perioadă s-au efectuat lucrări științifice privind influența ultrasunetelor asupra germinației și dezvoltării plantelor [2] de către E. Bădărău și Gh. Giurgea, care constată că ultrasunetele stimulează energia germinativă și producția, E. Grecu și A. Ionescu cercetează influența ultrasunetelor asupra hidrolizei formiatului de etil [3], A. Cișman studiază comportarea soluțiilor de gelatină în cîmp ultrasonic [4], A. Ionescu și M. Păscălău construiesc primul defectoscop ultrasonor românesc [5].

Tot în această perioadă apar și unele tratate despre ultrasunete: E. Bădărău — „Introducere în acustică" Edit. Acad. R.S.R. 1953 și „Realizări noi în ultraacustică" Edit. tehnică 1955, de același autor în care sînt scoase în evidență proprietățile mai importante ale ultrasunetelor, unele efecte ultrasonice, unele aplicații precum și unele realizări în construirea generatoarelor ultraacustice.

Etapa a doua, care o putem considera fiind cuprinsă între anii 1956—1960, se caracterizează printr-o tematică de cercetare mai largă în domeniul ultrasunetelor, precum și prin conturarea unor anumite direcții de cercetare.

Astfel apar articole de informare științifică privind aplicațiile ultrasunetelor în domeniul fizicii și chimiei [7—8], în domeniul biologiei [9]. În ce privește lucrările științifice publicate întîlnim cercetări în domeniul studierii efectelor ultrasonice, în studierea proprietăților fizice ale corpurilor. De ex.: absorbția ultrasunetelor, comportarea dielectricilor în cîmpuri ultrasonice [10].

În domeniul biologiei se studiază influența ultrasunetelor asupra diferitelor semințe de porumb, sfeclă de zahăr, floarea soarelui [12—14].

În această perioadă încep să se dezvolte mai mult aplicațiile ultrasunetelor în industrie. Între anii 1955—1957 se începe utilizarea în construcții a metodelor ultrasonice de măsurare și control [15] prin contribuția pe care și-o aduce I. Făcăoaru și alții, precum și în alte domenii ale tehnicii [16—10].

În etapa a treia, care o putem considera ca începînd din anul 1961, cercetările în domeniul ultrasunetelor iau o mare dezvoltare în țara noastră. Direcțiile principale conturate în etapele anterioare se ramifică; iau ființă laboratoare de ultrasunete în care se lucrează intens și în domenii variate.

Organizarea de către Comisia de acustică a Academiei R.S.R. a două conferințe de ultraacustică, a unor seminarii tot pe această temă a dat posibilitatea unui larg schimb de păreri, între specialiști, a unei orientări și impulsionări a cercetării în domeniul ultrasunetelor.

Printre problemele principale care stau în centrul preocupării fizicienilor, chimiștilor, inginerilor și tehnicienilor putem enumera folosirea ultrasunetelor pentru cercetarea structurii materiei, pentru studierea proprietăților fizice și chimice ale unor corpuri, în efectuarea unor procese

tehnologice, la controlul calității produselor industriale, la măsurarea unor parametri fizici și geometrici etc.

Printre aceste probleme principale se pot enumera:

a) Studierea proprietăților fizice și chimice ale corpurilor cu ajutorul ultrasunetelor.

În acest domeniu au fost efectuate lucrări care pun în evidență scăderea coeficientului de vîscozitate a unor uleiuri sub acțiunea ultrasunetelor [21], modificarea permitivității electrice în cîmp ultrasonic [22—24], influența cîmpului ultrasonic asupra creșterii potențialului de electrod [25—26], sau asupra modificării t.e.m. ale unor pile electrice [27—30], s-au efectuat cercetări asupra modificării conductivității electrice a unor electroliți sub acțiunea ultrasunetelor [31—34], asupra influenței ultrasunetelor privitor la accelerarea unor reacții chimice [35—36], s-a studiat variația vitezei ultrasunetelor în diferite medii [37—40], studierea unor proprietăți fizice ale corpurilor solide cu ajutorul undelor ultrasonice [41].

b) Studierea unor fenomene care au loc în corpurile solide ca de exemplu modificarea coeficientului de conductibilitate termică sub acțiunea ultrasunetelor [42].

c) Se ridică probleme privind îmbunătățirea construcției de generatoare ultrasonice magnetostrictive și se construiesc asemenea generatoare în laboratoarele de ultrasunete [43] (ex. Laboratorul de ultrasunete al Institutului pedagogic Cluj, laboratorul Institutului „Dr. Ion Cantacuzino" București etc.) [44].

d) Efectele biologice ale ultrasunetelor sînt studiate într-un număr tot mai mare de lucrări în special în cadrul laboratoarelor din Cluj. În această direcție întîlnim lucrări privind influența ultrasunetelor asupra semințelor de cereale și de legume, scoțîndu-se în evidență ca rezultat o creștere a puterii germinative respectiv a producției la semințele ultrasonate, studierea anumitor efecte de stimulare ale ultrasunetelor asupra plantelor [45—48] și altele care scot în evidență preocupările din această direcție.

e) Aplicațiile în tehnică ale ultrasunetelor au luat la noi o dezvoltare mare fiind descrise mai amplu [49]. Dat fiind bogăția materialului în această direcție, privind aplicațiile ultrasunetelor la prelucrarea metalelor, tratarea betoanelor, în defectoscopia nedistructivă etc. direcții principale în care s-au obținut realizări însemnate, se impune o tratare mai amplă într-un studiu separat, în care să se sublinieze contribuția deosebită adusă omenirii de oamenii de știință din țara noastră.

Dezvoltarea cercetării științifice în domeniul ultrasunetelor, aplicațiile efectelor ultrasunetelor tot mai numeroase, au creat necesitatea apariției a o serie de lucrări dintre care unele cu caracter de popularizare și informare [50—51], iar altele [52—53] pentru a răspunde unor cerințe impuse de intensa activitate teoretică și practică a numeroșilor fizicieni, chimiști, ingineri și tehnicieni antrenați în munca de cercetare în domeniul ultraacusticii. În lucrarea „Ultraacustica fizică și tehnică", folosind cele mai noi studii și cercetări teoretice din țară și străinătate E. Bădărău și M. Grumăzescu, dezvoltă la un înalt nivel științific, corespunzător cerințelor, teoriile fizice fundamentale din domeniul vibrațiilor și undelor, al producerii și propagării ultrasunetelor, studiul cîmpului ultrasonic, tratarea unor probleme din domeniul acusticii moleculare, ramură nouă a acusticii, precum și un număr mare și variat de aplicații ale ultrasunetelor în tehnică. De asemenea I. Făcăoaru, C. Negoiță, A. Bernath în lucrarea „Măsuri și control cu ultrasunete" [54], sintetizează

problemele principale din fizica ultrasunetelor punînd un accent deosebit pe aplicațiile în tehnică în domeniul defectoscopiei, precum și pe metodele de măsurare a diferitelor mărimi fizice, chimice ș.a. cu ajutorul ultrasunetelor.

Cercetări științifice în domeniul ultrasunetelor se fac azi în toate centrele universitare din țara noastră. În unele instituții, unde s-a pus un mare accent pe aceste probleme, au luat ființă și s-au dezvoltat laboratoare de ultrasunete. Astfel la catedra de fizică a Institutului pedagogic din Cluj funcționează un laborator de ultrasunete bine dotat, în cadrul căruia activează un colectiv specializat de cercetători-cadre didactice, ingineri, biologi, medici etc., care colaborează la rezolvarea unor probleme de cercetare fundamentală și aplicativă.

Numărul mare de probleme pe care le cercetează colectivul de ultrasunete în cadrul acestui laborator, sau în colaborare cu alte întreprinderi, se poate grupa în următoarele direcții principale: a) Studierea proprietăților lichidelor cu ajutorul ultrasunetelor : modificarea vîscozității lichidelor, a permeabilității lor sub acțiunea ultrasunetelor, modificarea conductibilității electrice a unor soluții de electroliți în cîmpul ultrasonic, studiul emulsiilor de tipul U/A [55].

b) Studierea efectelor biologice ale ultrasunetelor : acțiunea de stimulare și inhibiție asupra semințelor, modificărea respirației plantelor, a permeabilității țesuturilor sub acțiunea cîmpului ultrasonic, acțiunea ultrasunetelor asupra sîngelui etc.

c) Construirea cu mijloace proprii a generatoarelor ultrasonice adaptate cerințelor laboratorului : s-au construit două generatoare cu frecvența de 2 și 4 MHz, un generator cu frecvență variabilă (0,4—5 MHz) și cu putere reglabilă pînă la 500 Watt, un generator de ultrasunete hidrodinamic, care permite variația frecvenței între 25 kHz și 40 kHz.

d) Cercetări cu scop aplicativ printre care studiul accelerării unor reacții chimice în vederea modernizării unor procese tehnologice de la Uzinele de produse chimice Ocna Mureș, cercetări efectuate pe bază de contracte [56].

Laboratorul de ultraacustică din Cluj, după numărul mare de probleme cercetate, are perspective imediate de a se transforma într-un grup de laboratoare specializate în diferite domenii ale ultraacusticii.

La Brașov de asemenea se efectuează cercetări în cadrul unor colective, la Institutul pedagogic și politehnic, într-un număr mai restrîns de probleme :

a) Studiul proprietăților fizice ale lichidelor cu ajutorul ultrasunetelor ; modificarea conductivității electrice a unor electroliți.

b) Acțiunea ultrasunetelor asupra semințelor : stimularea creșterii plantelor (orzoaică, secară), păstrarea efectului ultrasonic la urmașii plantelor respective etc.

c) Studiul modificării proprietăților fizice ale lemnului supus acțiunii ultrasonice.

Lucrarea de față cuprinde numai o parte din principalele realizări din țara noastră în domeniul ultrasunetelor. Problemele cu caracter aplicativ au fost prezentate și mai succint. O lucrare mai cuprinzătoare, mai dezvoltată, în această direcție se impune ca o necesitate și ar constituit o informare prețioasă pentru cercetătorii și cadrele didactice care efectuează lucrări în domeniul ultraacusticii.

BIBLIOGRAFIA

1. *N. Marinesco*: „Preparation de coloides par dispersion ultrasonic". Compt. Rendu 196 vol. 346, 1933.
2. *E. Bădărău, Gh. Giurgea*: „Cercetări cu privire la influența ultrasunetului asupra germinației și dezvoltării plantelor".
   Bul. Științific Acad. R.S.R., mat. fiz. chimie, 2 Nr. 8, 1960 p. 663—666.
3. *E. Grecu, A. Ionescu*: „Acțiunea ultrasunetului asupra hidrolizei formiatului de etil".
   St. cerc. fiz. nr. 1—2, 1951, p. 168.
4. *A. Cișman*: „Cercetări experimentale asupra comportării soluțiilor de gelatină în ultrasunete".
   Șt. cerc. fiz. 1953, nr. 3—4, p. 185—194
5. *I. Gavrilă*: „Ultrasunetele în solide. Defectoscopul ultrasonor românesc".
   Gaz. mat. fiz. nr. 5, 1959
6. *A. Hilf, M. Naumescu*: „Interferometrul ultraacustic".
   St. cerc. fiz. 1955, nr. 1—6, p. 801
7. *I. Petrea*: „Fenomene fizice studiate cu ajutorul ultrasunetelor". Rev. fiz. chimie, 1964 nr. 11
8. *E. Corlățeanu*: „Probleme actuale ale folosirii ultrasunetului în chimie".
   Rev. chimie nr. 10, 9, 1955
9. *I. Eșanu*: „Cercetări sovietice în domeniul ultrasunetelor în biochimie".
   St. cerc. biologie nr. 1, 1956
10. *I. Luca*: „Ultrasunetele în dielectrici lichizi" Bul. Inst. Polit. Iași, 1961, nr. 3—4
11. *A. Hilf*: „Cu privire la absorbția anomală a ultrasunetelor în soluții de $MgSO_4$"
    St. cerc. fiz. Tom X, nr. 4, 1959
12. *A. Lazanyi, A. Márki, C. Crăciun, St. Kiss*: „Contribuție la studiul efectului tratamentului cu ultrasunete și drojdie de bere asupra dezvoltării, creșterii și activității enzimatice a porumbului"
    St. cerc. biologie X, 1959, nr. 1, p. 63—74
13. *I. Luca, C. Popescu, D. Pleșa, I. Popescu*: „Cercetări privind influența ultrasunetelor asupra producției sfeclei de zahăr și floarea soarelui"
    St. cerc. științifice fizică și științe tehnice Iași 8 nr. 1, 1957, p. 43—64
14. *E. Lăzărescu, V. Bulinaru, M. Gobjilă*: „Cercetări experimentale privind influența ultrasunetelor asupra producției de porumb"
    Gaz. mat. fiz. nr. 9 1958, p. 530
15. *I. Făcăoaru*: „Aplicarea metodelor ultrasonice de măsurare și control în industria construcțiilor".
    Metode de măsurare și control vol. III.1965, p. 3
16. *R. Stere, I. Felea, D. Negreanu*: „Aparate pentru defectoscopie și măsurători cu ultrasunete"
    Automatica și electronica nr. 4, 1960, p. 168
17. *I. Făcăoaru*: „Cercetări cu ultrasunete pentru constatarea și remedierea unor defecte în construcții"
    Rev. constr. și mat. de constr. 1958, nr. 10, p. 480—487.
18. *A. Bernath, E. Iovițiu*: „Contribuții la studiul corelației dintre transparența ultrasonică și structura osiilor de vagoane de cale ferată"
    St. cerc. științe tehnice, VII, nr. 3—4, 1960, p. 1960, p. 249—257
19. *I. Făcăoaru*: „Contribuții la studiul întăririi betoanelor" Teză de dizertație 1960
20. *I. Făcăoaru*: „Studiul întăririi betoanelor cu cimenturi rapide prin metode sonice"
    Rev. constr. și mat. de constr. nr. 12, 1957, p. 665—673
21. *D. Ausländer, C. Olteanu*: „Acțiunea ultrasunetelor asupra curgerii lichidelor în tuburi capilare"
    Metode ultrasonice de măsură și control vol. IV 1965, p. 53—62
22. *E. Constantin, D. Ausländer, I. Dăbală, C. Serban*: „O separare parțială de efecte în variația de conductibilitate a unor lichide dielectrice în cîmp ultrasonic"
    Comunicare la a II-a Conferință de ultraacustică aplicată Acad. RSR 1968.
23. *D. Ausländer, S. Vădeanu, E. Constantin*: „Cu privire la modificările de permitivitate în cîmp ultrasonic în cazul unor lichide organice" Metode ultrasonice de măsurare și control vol. IV, 1965, p. 27—34
24. *E. Luca, I. Luca, A. Vasiliu*: „Despre acțiunea ultrasunetelor asupra unor dielectrici lichizi și a unor amestecuri eterogene formate din ferită-ulei de parafină și monoclorbenzen-ulei de parafină"
    Bul. Instl Pol. Iași VII fasc. 3—8, 1961, p. 203—207
25. *St. Vădeanu, V. Znemirovschi, V. Babeș*: „Influența cîmpului ultrasonic asupra electrodului de hidrogen"

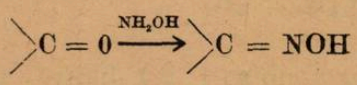
Metode ultrasonice de măsurare şi control vol. IV, 1965 p. 53—62
26. *St. Vădeanu, F. Kelemen* : „Acţiunea cimpului ultrasonic asupra potenţialului de electrod al metalelor în soluţii acide în comparaţie cu potenţialul în mişcare"
Metode ultrasonice de măsurare şi control vol. IV, 1965, p. 35—43
27. *I. Gavrilă, N. Ionaşcu* : „Acţiunea ultrasunetelor asupra pilelor de concentraţie"
Rev. fiz. chimie nr. 10, 1965, p. 376—380
28. *I. Gavrilă, N. Ionaşcu* : „Studiul variaţiei t.e.m. a elementelor Léclanché şi Grenet iradiate cu ultrasunete"
Electrotehnica, 15, nr. 2, febr. 1967, p. 65—69
29. *C. Şerban, I. Dăbală, D. Ausländer, E. Constantin* : „Acţiunea ultrasunetelor asupra unor pile de concentraţie"
Comunicare la a II-a Conferinţă de ultraacustică aplicată Acad. RSR 1968
30. *I. Gavrilă* : Modificarea caracteristicilor electrice ale elementului Daniel-Iacobi sub acţiunea ultrasunetelor"
Comunicare la a II-a Conferinţă de ultraacustică aplicată Acad. RSR 1968
31. *D. Ausländer, E. Constantin* : „Despre unele cauze ale modificării conductibilităţii electrice a soluţiilor diluate de electroliţi prin ultrasonare"
St. cerc. fiz. 1963, nr. 6, p. 747—754
32. *D. Ausländer, E. Constantin, J. Szocs* : „Modificări de conductibilitate la soluţii de electroliţi prin ultrasonare"
St. cerc. ştiinţific fiz. şi şt. tehnice Iaşi, 1963, fasc. 1 p. 199—202
33. *I. Gavrilă, N. Ionaşcu* : „Variaţia conductibilităţii electrice a unor soluţii iradiate cu ultrasunete"
Lucr. şt. vol. II Inst. Polit. Braşov, 1965, p. 297—307
34. *I. Gavrilă, N. Ionaşcu* : „Modificarea conductibilităţii electrice a soluţiilor de $ZnSO_4$ sub acţiunea ultrasunetelor"
Rev. fiz. chimie nr. 5, 1967, p. 181—185
35. *H. Bednar, Al. Popescu, M. Bodea, A. Cîrsteanu* : „Contribuţii la studiul reacţiilor sonochimice în mediu apos"
Lucr. şt. Inst. Polit. Braşov. vol. II 1965, p. 229—237
36. *V. Manu, C. Sasu, L. Oprei* : „Acţiunea vibraţiilor sonore asupra unor compuşi organici"
Rev. fiz. chimie seria A, nr. 11, 1966, p. 405—412
37. *C. Petrea* : „Dizertaţie de candidat în ştiinţe fizico-matematice" Moscova, 1963
38. *I. C. Petrea* : „Parametri şi forţe intermoleculare în medii lichide ultrasonate (metoda celulară mixtă)
An. univ. Buc. st. mat. fiz., 14, 1965, p. 45—51
39. *D. Ausländer, I. Oniţiu, H. Tintea* : „Cu privire la variaţia vitezei ultrasunetului în clorurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase în funcţie de concentraţie şi temperatură"
Comunicare la a II-a Conferinţă de ultraacustică aplicată Acad. RSR 1968
40. *G. Teodoru* : „Date privind corelaţia dintre viteza ultrasunetului şi rezistenţa la compresiune a betoanelor tratate"
Comunicare la a II-a Conferinţă de ultraacustică aplicată Acad. RSR 1968
41. *C. Curpan, T. Ludmann* : „Folosirea ultrasunetelor la determinarea constantelor fizico-mecanice ale probelor de roci"
Comunicare la a II-a Conferinţă de ultraacustică aplicată Acad. RSR 1968
42. *I. Bursuc* : „Asupra conductivităţii termice a unei bare de bismut sub acţiunea ultrasunetelor"
Anal. şt. univ. Iaşi, mat. fiz. chim. fasc. 1, 1960, p. 137—141
43. *M. Marinescu* : „Despre o nouă tehnică a producerii energiei sonice (ultrasunete) prin magnetostricţiune"
Com. Acad. RSR XIII, 1963, nr. 3, p. 253—256
44. *V. Teodorescu* : „Generator de ultrasunete de bandă largă realizat la Institutul „Dr. I. Cantacuzino". Perspective de utilizare în microbiologie"
Comunicare la a II-a Conferinţă de ultraacustică aplicată Acad. RSR 1968
45. *E. Albu, E. Veress, D. Ausländer* : „Cercetări privind influenţa ultrasunetelor asupra producţiei şi calităţii unor specii legumicole"
Comunicare la a II-a Conferinţă de ultraacustică aplicată Acad. RSR 1968
46. *A. Ausländer, E. Veress, E. Albu* : „Cercetări cu privire la influenţa ultrasunetelor asupra germinaţiei seminţelor de grîu"
Studia Univ. Babeş-Bolyai seria mat. fiz. F. 2, 1963
47. *E. Veress, D. Ausländer* : „Efecte stimulative ale ultrasunetelor asupra unor plante, determinate prin unele modificări fiziologice"
Metode ultrasonice de măsurare şi control vol. IV, 1965, p. 73
48. *V. Parpală, A. Bălăşoiu, I. Gavrilă, R. Viseroiu* : „Contribuţii referitoare la efectul undelor ultrasonice asupra seminţelor de orzoaică" Comunicare la a II-a Conferinţă de ultraacustică aplicată Acad. RSR 1968

49. *M. Grumăzescu* : „Dezvoltarea cercetărilor în domeniul ultrasuntelor"
Conf. a V-a de sudură Acad. RSR
Fil. Timişoara 1965
50. *M. Grumăzescu* : „Simfonia ultrasunetelor"
Edit. Tineretului 1961
51. *M. Grumăzescu* : „Ultrasunetul în acţiune" Edit. Ştiinţifică 1964
52. *E. Bădărău, M. Grumăzescu* : „Bazele acusticii moderne" Edit. Acad. RSR 1965
53. *E. Bădărău, M. Grumăzescu* : „Ultraacustica fizică şi tehnică" Edit. Tehnică 1967
54. *M. Făcăoaru* : „Măsurări şi control cu ultrasunete" Edit. Tehnică 1965
55. *D. Ausländer, I. Hitter, A. Crişan* : „Obţinerea unor emulsii de tipul U/A şi proprietăţile lor"
Comunicare la a II-a Conferinţă de ultraacustică aplicată Acad. RSR 1968
56. *D. Ausländer, C. Şerban, I. Dăbală, Z. Andrei* : „O metodă ultrasonică de precipitare a carbonatului bazic de Mg şi de separare a silicei coloidale"
Comunicare la a II-a Conferinţă de ultraacustică aplicată Acad. RSR 1968
57. *I. Gheghea* : „Determinarea variaţiei atenuării şi vitezei ultrasunetului cu temperatura în oţeluri cu conţinut mic de carbon :
Comunicare la a II-a Conferinţă de ultraacustică aplicată Acad. RSR 1968
58. *M. Băltanoiu* : „Consideraţiuni asupra variaţiei vitezei de propagare a ultrasunetului datorită modificărilor provocate de tensiuni remanente" Comunicare a a II-a Conferinţă de ultraacustică aplicată Acad. RSR 1968

ASUPRA TARNSPOZIŢIEI NEBER A CETOXIMELOR

doctorand *DOREL PÂRVU*, Timişoara

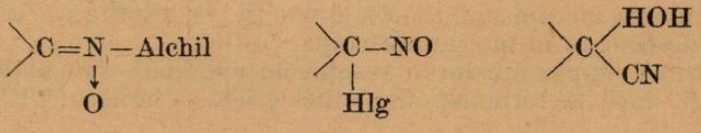
Cetoximele sînt derivaţi funcţionali ai cetonelor rezultaţi prin modificarea grupei carbonil. Ele iau naştere prin condensarea unei cetone cu hidroxil — amina [1].



cetonă cetoximă

Cetoximele au, atît un caracter slab acid (se dizolvă în baze alcaline), cît şi un caracter slab bazic (cu acid clorhidric uscat formează clorhidraţi).

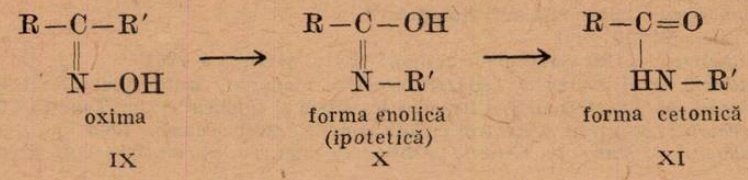
Ele se pot alchila la atomul de azot, formînd compuşi de forma (I) şi pot adiţiona halogeni sau acid cianhidric formînd, după caz, halogeno-nitrozo-derivaţi de forma (II) sau nitrili ai hidroxil amino acizilor de forma (III) :



I II III

O proprietate însemnată a cetoximelor o constituie transpoziţia Beckmann ; aceasta constă într-o schimbare formală a locurilor, pe

letul cetoximei, între grupa oxidril (a cetoximei) cu unul din radicalii cetonei

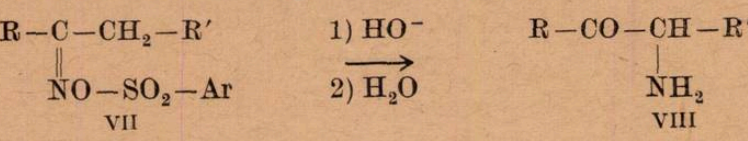


oxima (IX) — forma enolică (ipotetică) (X) — forma cetonică (XI)

Reacția se desfășoară în mediu acid (acizi sau cloruri acide).

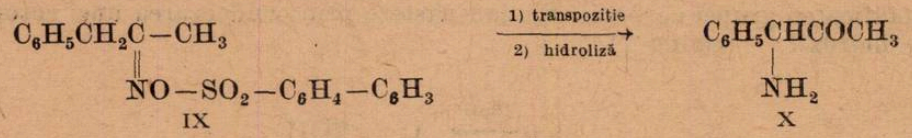
În 1926, Neber a observat că, în anumite condiții, cetoximele dau naștere și unei alte transpoziții care, formal se aseamănă cu transpoziția Beckmann [2]. Această reacție se cunoaște în literatura de specialitate sub denumirea de transpoziția Neber.

Reacția constă în transformarea aril-sulfoesterilor (VII) unor cetoxime, în amino — cetone, (VIII) sub acțiunea alcaliilor în mediu alcoolic și după o prealabilă hidroliză acidă [3].



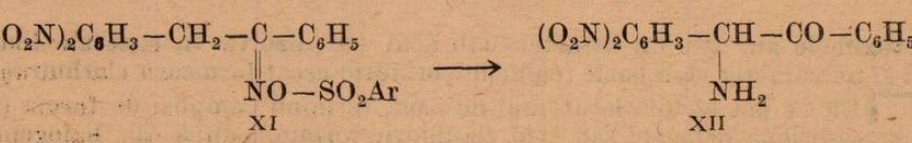
VII — VIII

Transpoziția propriu zisă are loc prin migrarea atomului de azot al restului oximic, de la atomul de carbon de care s-a legat acest rest, la atomul de carbon vecin. Astfel, prin tratarea esterului p-toluen-sulfonic al oximei fenil-acetonei (IX) cu hidroxid de sodiu, în mediu etanolic, se obține, în final (după hidroliză acidă) 1-fenil-1-amino-acetonă (X) [5].



IX — X

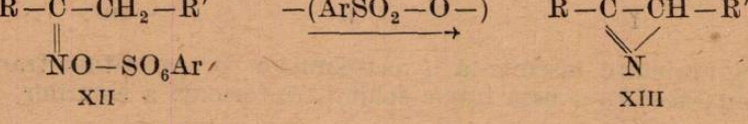
În același mod se obține 1-amino-1 (2,4 dinitro) fenil acetofenona (XII) din aril sulfoesterul 2,4 dinitro-dezoxi-benzoina (XI).



XI — XII

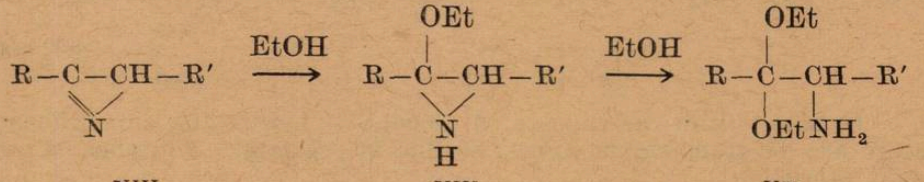
Exemple din acestea sînt foarte numeroase. După Neber, transpoziția care-i poartă numele se poate aplica la toate oximele care provin din cetone de forma ; $-CH_2-CO-$ [5]. Problema care și-a pus-o însă Neber, a fost elucidarea mecanismului acestei reacții. Se admite că, transpoziția Neber, se desfășoară în mai multe etape [4—6].

În prima etapă, are loc o reacție de eliminare sub acțiunea unei alcalii, care duce la formarea unui inel etilen — iminic (XIII).



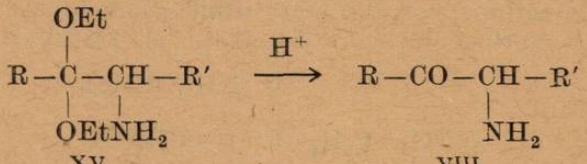
XII — XIII

În etapa a doua are loc o scindare a inelului etilen- iminic (XIII) sub acțiunea mediului alcoolic, formîndu-se întîi semi-acetalul etilen — iminei (XIV), iar apoi, acetalul cetonei (XV)



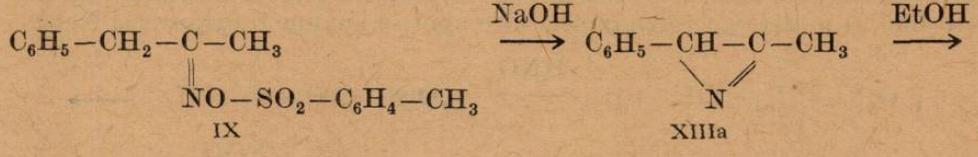
XIII XIV XV

Din acetalul (XV), prin hidroliză acidă se obține amino-cetona (VIII)

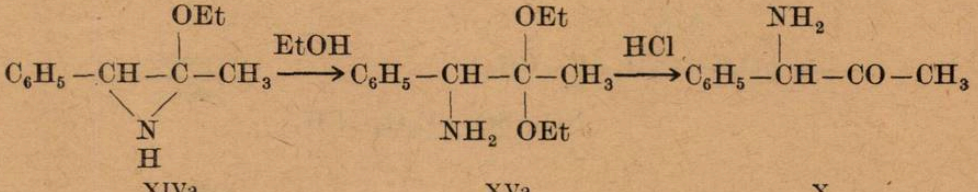


XV VIII

Astfel, reluînd reacția de mai înainte — transpoziția Neber a esterului p-toluen-sulfonic al oximei fenil-acetonei (IX) — și urmărind toate fazele intermediare care se formează, potrivit mecanismului descris mai sus, se poate scrie :



IX XIIIa



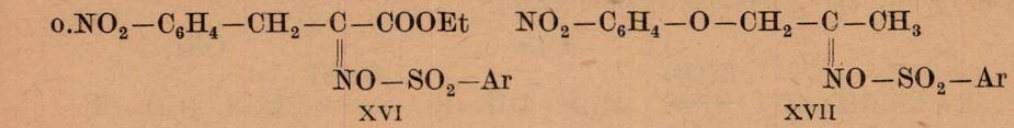
XIVa XVa X

Transpoziția Neber este determinată de prezența restului sulfonic, fără de care nu este posibilă obținerea ciclului etilen-iminic [5]. În această transpoziție s-a demonstrat că, configurația sterică a oximei, nu are nici o influență [5,7].

După cum s-a arătat și mai sus, transpoziția Neber se aseamănă, formal, cu transpoziția Beckmann, în sensul că, în ambele cazuri, se produce o scindare a cetonei, după care aceasta se refece din nou. Dar, în timp ce în urma transpoziției Beckmann se obține o amidă, în transpoziția Neber se obține, prin intermediul acetalului, o amino-cetonă.

Cu tot caracterul general al transpoziției Neber care, după cum s-a arătat mai sus, se aplică tuturor oximelor care conțin grupa $-CH_2-C-$, $\|$ NOH există și unele cetoxime care fac excepție. Astfel, nu s-a putut realiza transpoziția Neber a sulfoesterilor oximelor acizilor — cetonici (ex. sulfoesterul oximei esterului etilic al acidului o-nitro-fenil-piruvic

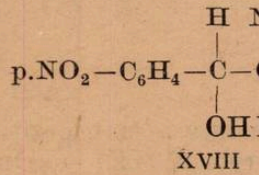
XVI), sau a sulfoesterilor mono sau dinitro-fenoxi-aceton-xoximei (ex. : sulfoesterul mononitrofenoxi-aceton-xoximei X VII)



XVI XVII

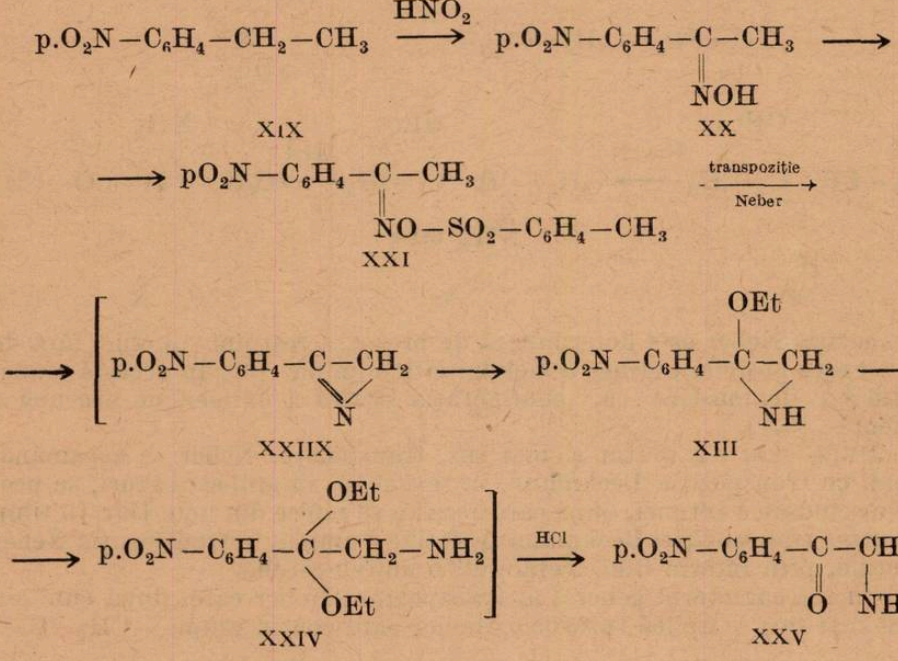
În acest ultim caz se pare că alcoolul şi hidroxidul, sub influenţa cărora are loc transpoziţia Neber, produc în prealabil o hidroliză la oxigenul eteric.

Transpoziţia Neber şi-a găsit aplicaţii în unele procese industriale. Astfel, o tehnologie a Cloramfenicolului (XVIII) — un antibiotic cu spectru larg de acţiune, activ în febra tifoidă, meningită, infecţii urinare, etc.... [8] — cuprinde într-una din fazele ei, transpoziţia Neber [9].



XVIII

În această sinteză, care se aplică şi la noi în ţară, se porneşte de la p-nitro-etil-benzen care se izonitrozează, apoi se prepară esterul p-toluen-sulfonic (tosilic) al p-nitro-acetofenoxinei, care apoi se supune transpoziţiei Neber.



În continuare, urmează o succesiune de faze, în urma cărora se obţine, în final, cloramfenicol [9].

În concluzie, se poate spune că cetoximele, pe lîngă obişnuita transpoziţie Beckmann, mai pot da, în alte condiţii de reacţie şi un alt fel de

transpoziție, denumită, după numele celui care a descoperit-o, transpoziția Neber. Astăzi este elucidat pe deplin și mecanismul acestei reacții care, după cum s-a văzut, și-a găsit și aplicații practice.

BIBLIOGRAFIE

1. *Nenițescu C. D.*, Tratat elementar de chimie organică, vol. I, ed.4, Editura Tehnică, București, 1956, p. 593—596.
2. *Neber P. W., v. Friedolsheim A.*, Annal., **449**, 109, (1926).
3. *Neber P. W., Uber A.*, Annal., **467**, 52, (1928).
4. *Neber P. W., Burgard ,A.* Annal., **493**, 281, (1932).
3 *Neber P W , Uber A* , Anna , 467, 52, (1928).
4. *Neber P. W., Burgard A.*, Anna ., 493, 281, (1932).
5. *Neber P. W. Huh G.*, Anna ., **515**, 283, (1935).
6. *Hatch M. J., Cram D. J., J.* Am. Chem. Soc., **75**, 38, (1953).
7. *House H. O., Berkowitz W. F.*, J. Org. Chem., **28**, (9), 2271, (1963).
8. *Ciorănescu E.*, Medicamente de sinteză, ed. 2., Editura Tehnică, București 1966, p. 671, 674, 676 .
9. *Tricerri S., Pedrozzoli A., Tren T.*, Gaz. Chim. Ital., **84**, 701, (1954).

OSCILATOR CU CARACTERISTICA ELASTICĂ EXPONENȚIALĂ

conf. *VIRGIL OLARIU*; asist. *MIHAI TOFAN*
Institutul Politehnic Brașov

Pînă în prezent s-au studiat, în cadrul teoriei vibrațiilor neliniare, o serie de sisteme oscilante cu caracteristică elastică neliniară. La aceste sisteme caracteristica elastică în coordonate „forță elastică — deplasare liniară", respectiv „moment elastic — deplasare unghiulară" este o linie curbă.

Ca urmare a caracterului neliniar al caracteristicii elastice apare o dependență a perioadei mișcării de mărimea forței elastice, respectiv de mărimea masei suspendate.

Pentru a pune în evidență această trăsătură, care deosebește vibrațiile neliniare de cele liniare (cu caracteristică elastică liniară), să considerăm o caracteristică elastică neliniară în sistemul de coordonate „forță elastică -deplasare liniară" (fig.1), forța elastică P fiind măsurată pe axa ordonatelor iar deplasarea f pe axa absciselor. Pentru mici oscilații în jurul poziției de echilibru se poate admite [7] că punctul $M(f, P)$ se deplasează pe tangenta în M la caracteristica elastică, deci perioada micilor oscilații se va exprima cu formula cunoscută de la caracteristica elastică liniară :

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{\delta}{g}} \qquad (1)$$

în care :

δ este mărimea subtangentei caracteristicii elastice neliniare ;
g — accelerația gravitațională.

Din relația (1) se observă că perioada micilor oscilații depinde de mărimea subtangentei în punctul M. Avînd în vedere că, în general, caracteristicile elastice neliniare nu au subtangenta constantă rezultă

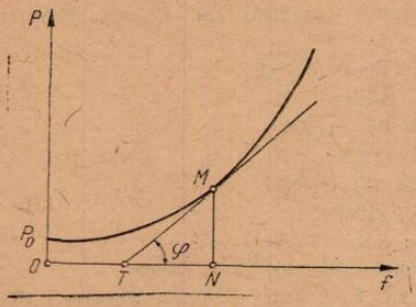


Fig. 1

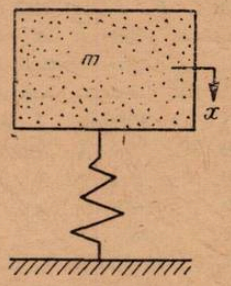


Fig. 2

că perioada micilor oscilații este dependentă de mărimea forței elastice statice, căci odată cu modificarea forței elastice statice P se modifică și subtangenta δ.

În particular, pentru caracteristica cu subtangentă constantă rezultă, pe baza relației (1), că perioada micilor oscilații se menține constantă independent de mărimea forței elastice statice.

Din figura 1 se obține relația :

$$TN = \frac{MN}{tg\,\varphi}, \tag{2}$$

care se poate scrie sub forma :

$$\frac{dP}{df} = \frac{P}{\delta}, \tag{3}$$

Punînd condiția ca substangenta caracteristicii elastice să fie constantă, se introduce notația

$$k = \frac{1}{\delta}, \tag{4}$$

unde k este o constantă.

Din relațiile (3) și (4) se obține ecuația diferențială cu variabile separate :

$$\frac{dP}{P} = k\,df, \tag{5}$$

a cărei soluție este :

$$P = P_0 e^{kf}\ ; \tag{6}$$

în care P_0 este o constantă de integrare, reprezentînd forța elastică în momentul inițial ($f = 0$).

Relația (6) arată că expresia caracteristicii cu subtangentă constantă este o exponențială.

Pentru studiul vibrațiilor neliniare libere se consideră oscilatorul cu caracteristica elastică exponențială (fig. 2), format dintr-un sistem elastic și un punct material de masă m și greutate G.

În poziția de echilibru static se va dezvolta forța elastică

$$P_s = P_0 e^{kx_s} = G. \tag{7}$$

Dacă punctul material este scos din poziția de echilibru satatic ca urmare a unei perturbații exterioare instantanee — forța de răspuns va avea expresia

$$P = P_0\, e^{k(x_s + x)} \tag{8}$$

Ecuația diferențială a vibrațiilor neliniare se va scrie sub forma :

$$m\ddot{x} = G - P \tag{9}$$

sau

$$\frac{G}{g}\ddot{x} = G - P. \tag{10}$$

Din relațiile (10), (7) și (8) rezultă :

$$P_0 \frac{\ddot{x}}{g} e^{kx_s} = P_0 e^{kx_s} - P_0 e^{k(x_s + x)}$$

sau :

$$\ddot{x} + g\,(e^{kx} - 1) = 0. \tag{11}$$

Avînd în vedere că

$$e^{kx} - 1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(kx)^n}{n!}; \tag{12}$$

și reținînd numai primii trei termeni ai sumei, rezultă

$$e^{kx} - 1 \simeq kx + \frac{k^2}{2} x^2 + \frac{k^3}{6} x^3. \tag{13}$$

Din (11) și (13) se obține ecuația diferențială neliniară :

$$\ddot{x} + g\,k\,x + \frac{g}{2} k^2 x^2 + \frac{g}{6} k^3 x^3 = 0. \tag{14}$$

Introducînd substituțiile :

$$\omega_0^2 = gk,\ \alpha = \frac{g}{2} k^2,\ \beta = \frac{g}{6} k^3; \tag{15}$$

ecuația (14) se poate scrie sub forma :

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = -\alpha x^2 - \beta x^3 \tag{16}$$

Dacă se neglijează termenii neliniari ai ecuației (16) se obține ecuația diferențială liniară :

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0, \tag{17}$$

corespunzătoare micilor oscilații.

Din prima relație (15) se deduce expresia pulsației proprii a micilor oscilații :

$$\omega_0 = \sqrt{kg}, \tag{18}$$

care arată că micile oscilații ale oscilatorului cu caracteristică exponențială sînt izocrone.

Pentru studiul vibrațiilor neliniare se integrează ecuația diferențială (16) prin metoda aproximațiilor succesive [6]. Conform acestei metode, se va căuta o soluție de forma unei serii de aproximații succesive :

$$x = \sum_{i=1}^{\infty} x^{(i)},$$

din care se reține numai primii trei termeni :

$$x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)}. \tag{19}$$

Fiecare termen al soluției (19) reprezintă o oscilație armonică ordinară.

Oscilația armonică corespunzătoare primei aproximații se exprimă prin relația :

$$x^{(1)} = a \cos \omega t, \tag{20}$$

în care amplitudinea „a" este o constantă, iar valoarea exactă a pulsației ω se caută sub forma unei serii :

$$\omega = \omega_0 + \sum_{i=1}^{\infty} \omega^{(i)},$$

din care se reține tot numai primii trei termeni :

$$\omega^2 = \omega_0 + \omega^{(1)} + \omega^{(2)}. \tag{21}$$

Termenii de corecție $x^{(2)}$, $x^{(3)}$, $\omega^{(1)}$, $\omega^{(2)}$ au expresiile [6] :

$$x^{(2)} = -\frac{\alpha a^2}{2\omega_0^2} + \frac{\alpha a^2}{6\omega_0^2} \cos 2\omega t; \tag{22}$$

$$x^{(3)} = \frac{a^3}{16\omega_0^2}\left(\frac{\alpha^2}{3\omega_0^2} - \frac{\beta}{2}\right) \cos 3\omega t; \tag{23}$$

$$\omega^{(1)} = 0; \quad \omega^{(2)} = \left(\frac{3\beta}{8\omega_0} - \frac{5\alpha^2}{12\omega_0^2}\right) a^2. \tag{24}$$

Înlocuind (20), (22) și (23) în (19) se obține soluția ecuației diferențiale (16), sub forma :

$$x = a \cos \omega t - \frac{\alpha a^2}{2\omega_0^2} + \frac{\alpha a^2}{6\omega_0^2} \cos 2\omega t + \frac{a^3}{16\omega_0^2}\left(\frac{\alpha^2}{3\omega_0^2} - \frac{\beta}{2}\right) \cos 3\omega t, \tag{25}$$

care exprimă elongația oscilațiilor neliniare.

După cum se observă din relația (25), elongația oscilațiilor neliniare este dependentă de amplitudinea oscilației armonice utilizată în prima aproximație. Această amplitudine poate fi determinată introducînd con-

diţiile iniţiale : $t = 0$, $x = x_0$ în soluţia (25) care devine astfel o ecuaţie algebrică de gradul trei în raport cu amplitudinea „a" :

$$x_0 = a - \frac{\alpha a^2}{3\omega_0^2} + \frac{a^3}{16\omega_0^2}\left(\frac{\alpha^2}{3\omega_0^2} - \frac{\beta}{2}\right). \tag{26}$$

Urmărind o soluţionare grafică, ecuaţia (26) se va scrie sub forma :

$$a(a^2 + Aa + B) = C \tag{27}$$

în care :

$$A = -\frac{16\alpha}{3\left(\frac{\alpha^2}{3\omega_0^2} - \frac{\beta}{2}\right)}, \quad B = \frac{16\,\omega_0^2}{\frac{\alpha^2}{3\omega_0^2} - \frac{\beta}{2}}; \quad C = \frac{16\,\omega_0^2\, x_0}{\frac{\alpha^2}{3\omega_0^2} - \frac{\beta}{2}}. \tag{28}$$

Se observă că rădăcinile ecuaţiei (27) sînt abscisele punctelor de intersecţie ale parabolei :

$$y = a^2 + Aa + B \tag{29}$$

cu hiperbola echilateră :

$$ay = C. \tag{30}$$

Pentru o reprezentare grafică mai comodă, parabola (29) se va scrie sub forma :

$$y - \frac{4B - A^2}{4} = \left(a + \frac{A}{2}\right)^2, \tag{31}$$

din care se vede că efectuînd o translaţie a axelor de coordonate (Oa, Oy) astfel ca originea O (fig. 3) să ajungă în punctul $I\left(-\frac{A}{2}, \frac{4B - A^2}{4}\right)$, ecuaţia parabolei (29) devine, în raport cu noile axe (IX, IY) :

$$Y = X^2. \tag{32}$$

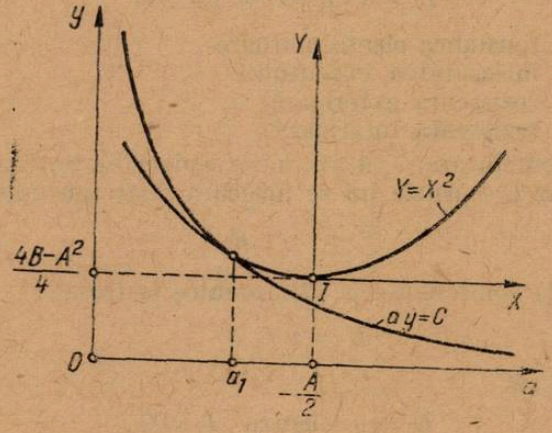


Fig. 3

La intersecţia parabolei (32) cu hiperbola (30) se vor găsi punctele ale căror abscise, raportate la sistemul iniţial Oay, reprezintă valorile amplitudinii „a".

BIBLIOGRAFIE

[1] *Behles, F.* Lastfederung und Dämpfungsmodu . În : ATZ, iu ie 1966.
[2] *Gâbos, Z., Mangeron, D., Stan, I.* Fundamentele mecanicii, București, Editura academiei RSR, 1962
[3] *Gibson, J. E.* Sisteme atomate neliniare, București, Editura tehnică, 1967.
[4] *Harris, C., Crede, Ch.* Șocuri și vibrații, vol. I, București, Editura tehnică, 1968.
[5] *Klanner, R.* Kraftfahzeuge mit belastungsunabhängigem Fahrverhalten. In : ATZ, martie, 1967.
[6] *Landau D. F., Lifșit, E. M.* Mecanica. București, Editura tehnică, 1966.
[7] *Morlan, M. J.* Aplications Mécaniques du Caotchouc dans les Cycles, Motocycles, Moteurs Marins. În : Ingenieurs de l'automobile (Journal de la SIA), mai 1958.
[8] *Sacter, O.* Elemente de teoria ecuațiilor algebrice și transcendente, București, Editura tehnică, 1962.
[9] *Strelcov, S. P.* Introducere în teoria oscilațiilor, București, Editura tehnică, 1954.

MONTAJUL POGGENDORFF – DU BOIS-REYMOND

Colectiv : Șef lucrări *AUREL GONTEANU*, Asistent *HARALD LINGNER*
Institutul de Mine Petroșani

O mărime caracteristică pentru un generator de curent electric este tensiunea electromotoare, care servește la deplasarea sarcinilor electrice în circuitul generatorului.

Rezistența totală a circuitului determină intensitatea curentului în circuit și se compune din rezistența exterioară și rezistența interioară a generatorului.

Se scrie legea lui Ohm :

$$E = I(R+r) = IR+Ir \tag{1}$$

unde E = tensiunea electromotoare
I = intensitatea curentului
R = rezistența exterioară
r = rezistența interioară

Această formulă arată că are loc o cădere de tensiune în interiorul generatorului, iar la bornele lui se măsoară doar tensiunea

$$u = I.R \tag{2}$$

Ecuația (1) combinată cu (2) conduce la forma :

$$E = u + Ir \tag{3}$$

de unde rezultă că

$$E = u \text{ pentru } I = O \tag{4}$$

Această relație arată că măsurînd t.e.m. cu ajutorul unui voltmetru se comite o eroare care depinde de intensitatea curentului din circuit, adică de rezistența interioară a voltmetrului și a generatorului.

Se va alege deci un voltmetru cu o rezistență interioară foarte mare cînd intensitatea este mică.

De multe ori însă la pile rezistența interioară este foarte mare și electrozii sînt ușor polarizabili.

În acest caz măsurarea directă cu voltmetrul devine practic imposibilă, deoarece eroarea este foarte mare.

Singurul instrument care se poate folosi pentru o măsurare directă este voltmetrul electronic, care are o rezistență interioară foarte mare, mergînd pînă la 10^{14} Ω cînd se folosesc tuburi electronice cu rezistență interioară mare (tuburi electrometrice).

O metodă destul de simplă de măsurare cu mare precizie a tensiunii electromotoare este metoda compensației și se datorește lui Poggendorff (1841).

Principiul metodei se bazează tocmai pe condiția ca intensitatea curentului în circuit să fie nulă. Montajul folosit este arătat în fig. 1.

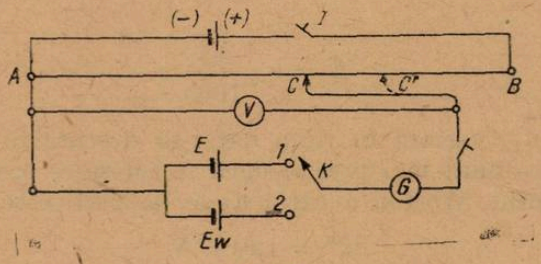


Fig. 1

AB reprezintă un fir calibrat de manganină, constantan, nichelină sau mai bine din platină-iridiu, avînd o lungime de 1000 mm și diametrul de 0,1—0,2 mm, care stă întins pe o riglă gradată lungă de 1000 mm, avînd diviziuni din milimetru în milimetru. Dacă se leagă de capetele sîrmei un acumulator de 2V (sau altă sursă de curent continuu), atunci căderea de tensiune pe sîrmă va fi uniformă.

Conform legii lui Ohm :

$$u_{AB} = R.I = \rho \frac{l}{S} \qquad (5)$$

unde u = tensiunea aplicată firului
I = intensitatea curentului
l = lungimea firului
s = secțiunea firului
ρ = rezistența specifică a materialului.

Tensiunea culeasă între borna A și cursorul C depinde deci numai de lungimea sîrmei între punctele A și C, I, ρ, s rămîn constante, ceeace este asigurat, dacă sîrma este calibrată și dacă tensiunea acumulatorului nu variază în timp. Prin deplasarea cursorului C se poate obține deci orice tensiune între zero și u_{AB}.

Dacă se realizează un al doilea circuit format din elementul E, a cărui pol negativ se leagă de borna negativă a firului, comutatorul cu două poziții K, galvanometrul G, atunci galvanometrul va indica trecerea unui curent la închiderea întrerupătorului Morse I, cînd între

punctele C și polul pozitiv al pilei E va fi o diferență de potențial. Dacă $u_{AB} > u_E$ prin deplasarea cursorului se poate găsi o poziție la care galvanometrul să nu indice trecerea unui curent. În acest caz tensiunea electromotoare a pilei E este compensată de tensiunea u_{AC} culeasă între bornele A și cursorul C. Această tensiune se poate citi direct la un voltmetru de precizie V sau poate fi calculată în felul următor :

dacă se cunoaște precis tensiunea u_{AB} , ținînd cont de ecuația (5) și de $l_{AB} = 1000$ mm :

$$\frac{u_{AB}}{u_{AC}} = \frac{l_{AB}}{l_{AC}} = \frac{1000}{l_{AC}} \tag{6}$$

cînd $I = 0$, $u_{AB} = E$ ceeace ne dă

$$\frac{u_{AB}}{E} = \frac{1000}{l_{AC}} \tag{7}$$

sau

$$E = u_{AB} \frac{l_{AC}}{1000} \tag{8}$$

Deoarece u_{AB} variază în timp datorită descărcării acumulatorului se obțin rezultate mult mai precise dacă se folosește o sursă etalon E_w cum este elementul Weston a cărui t.e.m. la 20°C este

$$E_w^{20^\circ} = 1{,}0183 \text{ V}$$

legînd acest element în circuit conform fig. 1 și trecînd comutatorul K pe poziția 2, analog cu formula (6) se poate scrie :

$$\frac{u_{AB}}{u_{AC'}} = \frac{1000}{l_{AC'}} = \frac{u_{AC}}{E_w} \tag{9}$$

respectiv

$$E_w = \frac{l_{AC'} \cdot u_{AB}}{1000} \tag{10}$$

Eliminînd pe u_{AB} din relațiile (8) și (10) se obține pentru E :

$$E = E_w \frac{l_{AC}}{l_{AC'}} \tag{11}$$

Cum rezultă din relația (5) este deci suficient dacă se cunoaște t.e.m. a unei pile etalon și pozițiile cursorului pentru care $I = 0$, atît în cazul cînd în circuit este legată pila etalon cît și în cazul cînd este legată pila de cercetat.

Dacă lungimile l_{AC} și $l_{AC'}$ se pot aprecia cu o precizie de 0,1 mm, u_{AB} fiind aproximativ 2V și galvanometrul este destul de sensibil (de obicei o sensibilitate de 10^{-6} A(div.) atunci se poate determina E cu o precizie de $\sim 0{,}0002$ V.

Observație : Pentru a evita polarizarea electrozilor pilele, E și E_w , întrerupătorul I_M se închide doar pentru un timp foarte scurt suficient pentru a observa devierea acului galvanometrului.

De asemenea se execută măsurătorile după 10 minute după ce acumulatorul a fost legat în circuit (închiderea contactului 1) cînd u_{AB} devine constant în timp.

Mod de lucru :

Pentru realizarea acestui montaj sînt necesare următoarele piese : acumulator 2 V (de exemplu tipul Le-4), un întrerupător Morse, un întrerupător simplu (întrerupător de antenă), o planșetă cu fir, un element etalon Weston, un comutator cu două poziții (poate fi tot un întrerupător de antenă) și un instrument de zero (galvanometru sau electrometru capilar sau un amplificator electronic cu indicator optic de acord).

Procurarea acumulatorului, a întrerupătorului Morse, a întrerupătorului cu două poziții nu prezintă dificultăți.

În ceeace privește planșeta cu fir (potențiometru), elementul Weston și galvanometrul, în cele ce urmează se arată modul cum au fost realizate.

Avînd toate piesele se trece la executarea montajului conform fig. 1. Se închide circuitul acumulatorului cu întrerupătorul I și se așteaptă 10 minute. Apoi trecînd comutatorul K pe poziția 2 (elementul Weston) se deplasează cursorul C de la capătul stîng al riglei, apăsînd din cînd în cînd pe întrerupătorul Morse, acul galvanometrului va devia mai întîi într-un sens și pe măsură ce cursorul se deplasează spre dreapta, aceste devieri vor fi tot mai mici pînă cînd acul la o nouă apăsare nu va mai devia. Se citește pe riglă lungimea firului și se notează (l_{AC}). Dacă se continuă deplasarea cursorului, acul galvanometrului va devia în sens contrar. Trecînd comutatorul K pe poziția 1 se poate găsi deasemenea o poziție ($l_{AC'}$) pentru care acul galvanometrului nu mai deviază. Se repetă determinarea lui l_{AC}. care nu trebuie să difere de prima determinare. Dacă totuși este o diferență (datorită descărcării acumulatorului) se va repeta și determinarea lui $l_{AC'}$. Se face media aritmetică a trei determinări.

Introducînd aceste valori în formula (11) se obține *t.e.m.* a pilei de cercetat.

Pila de cercetat poate fi oricare, de exemplu se pot asocia electrozii Zn/Zn^{2+} și Cu/Cu^{2+} din fig. 2 :

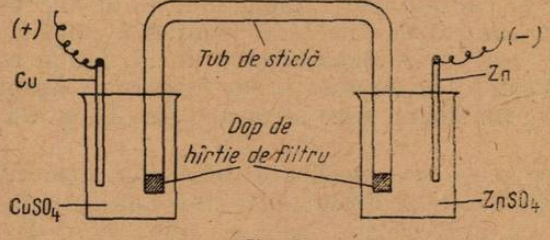


Fig. 2

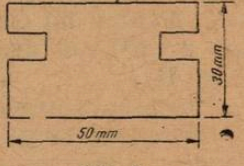


Fig. 3

Executarea acestei pile nu prezintă dificultăți. Se poate arăta că t.e.m. este funcție de concentrația soluțiilor de $CuSO_4$ și $ZnSO_4$.

Confecționarea unei planșete cu fir.

Se ia o bucată de lemn de brad lungă de 120 cm, avînd secțiunea din figura 3, se lipește pe suprafață o hîrtie milimetrică astfel ca să rămînă cîte 5 cm în plus neacoperiți la fiecare capăt (deci lungimea hîrtiei milimetrice va fi de 110 cm). Se fixează la 3 cm de la capete două borne (care au

în partea inferioară șuruburi de lemn, iar în cea superioară piulițe îmbrăcate în ebonită cu posibilitate de fixare de banane și de papuci).

Se întinde pe planșeta astfel obținută o sîrmă de nichelină de 0,2 mm (maximum 0,3 mm; cu cît este mai mică secțiunea, rezistența sa va fi mai mare și acumulatorul se va descărca mai încet, cînd se leagă la potențiometrul astfel obținut) și se fixează după ce este bine întinsă de cele două borne. Din plexiglas se realizează un cursor cu un contact metalic la mijloc care trebuie să culiseze pe sîrma potențiometrului. Cursorul se realizează astfel ca să intre în cele două scobituri ale riglei (ghidajul riglei).

Confecționarea elementului Weston.

Elementul Weston este cel mai des folosit element etalon. El se caracterizează prin existența în timp a tensiunii electromotoare constante, dacă curentul pe care-l debitează este mic.

Schematic elementul Weston se reprezintă:

$$+\ Hg\,|Hg_2SO_4|CdSO_4|\ \text{amalgam de Cd}\ -$$

precip. sol. sat. 12,5%

iar tensiunea electromotoare este dată de relația:

$$E = 1{,}0183 + 4.10^{-5}(20 - t)$$

unde t este temperatura.

Pentru confecționare sînt necesare următoarele materiale:

— mercur metalic pur (50 g)
— cadmiu metalic pur (3 g)
— sulfat de cadmiu $CdSO_4.8/3H_2O$
— sulfat mercuros Hg_2SO_4
— vas de sticlă în formă de H
— sîrmă de platină 1,5 cm cu diametrul 0,3—0,5 mm
— azotat mercuros soluție.

Prepararea amalgamului de cadmiu.

Dacă se posedă mercur și cadmiu pur, amalgamul se obține ușor prin topire într-o eprubetă a cantităților necesare pentru a obține un amalgam de 12,5%. La cald (100°C) amalgamul este lichid, iar la rece păstos. Pentru un element Weston (cu suprafața electrozilor de aproximativ 2 cm²) sînt deajuns 20 g amalgam, care se obține din 2,5 g Cd și 17,5 g Hg.

Dacă substanțele nu sînt pure, se procedează după cum urmează:

Mercurul (50 g) se introduce într-un Erlenmeyer și se adaugă soluție de azotat mercuros acidulat cu acid azotic. Apoi se agită timp de 20 minute, după care se decantează soluția.

Mercurul se spală bine cu apă distilată și apoi se filtrează prin hîrtia de filtru în care în prealabil se practică cîteva orificii cu un ac.

Mercurul astfel obținut este suficient de pur. Cadmiul se purifică prin electroliză pe un catod de mercur, cînd se obține direct amalgamul. În acest scop se folosește montajul din fig. 4.

În cristalizor se toarnă soluția de $CdSO_4$. Într-o fiolă de sticlă cîntărită în prealabil, se cîntărește cantitatea necesară de mercur (17,5 g) cu o balanță analitică (de preferat), care se așează în cristalizor.

Contactul se realizează cu ajutorul unei sîrme de platină sudată într-unt tub de sticlă în care se introduce o picătură de mercur şi o sîrmă

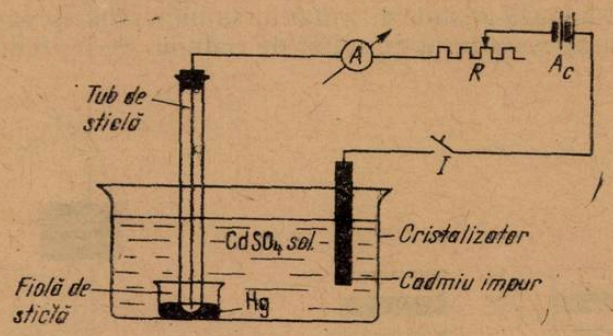


Fig. 4

de cupru. Timpul de electroliză se calculează cu formula :

$$G = E \cdot \frac{i}{F} \cdot t \text{ de unde } t = \frac{G \cdot F}{E \cdot i}$$

unde G = greutatea substanţei depuse în grame
E — echivalentul chimic al substanţei.
i = intensitatea de curent în amperi
t = timpul în ecunde
F = 96.500 coulombi (numărul lui Faraday)

dacă $i = 1\ A$ şi $E_{Cd} = \frac{112,4}{2} = 56,2$

pentru a obţine 2,5 g Cd, timpul este :

$$t = \frac{2,5 \times 96\,500}{56,2.1} = 4292 \text{ secunde}$$

Suprafaţa catodului de mercur trebuie să fie mare pentru a se putea lucra cu o densitate mare de curent. Tot timpul electrolizei intensitatea de curent trebuie să fie constantă.

Este avantajos să se continue electroliza încă vreo 10 minute după trecerea timpului calculat deoarece concentraţia amalgamului de 12,5% se poate stabili uşor prin adaus de mercur.

După terminarea electrolizei se spală bine cu apă distilată amalgamul, apoi se usucă bine. Se cîntăreşte fiola şi se află greutatea cadmiului depus şi se calculează cantitatea de mercur necesară pentru stabilirea concentraţiei de 12,5%. După adăugarea mercurului se topeşte amalgamul şi se omogenizează cu o baghetă de sticlă. Amalgamul astfel pregătit se poate folosi.

La capătul tuburilor vasului H se sudează sîrmele de platină (cel mai bine cu o bobiţă de sticlă de plumb), cum arată fig. 5. Într-unul din braţe se introduce amalgamul topit iar în celălalt cca 20 g mercur.

Trebuie avut mare grijă ca să nu fie impurificat mercurul, cu amalgam.

Într-un mojar curat se freacă timp de 20 minute sulfat de cadmiu $CdSO_4.8/3\ H_2O$ cu apă în proporţie 1 : 1. Soluţia saturată se decantează.

O parte din $CdSO_4.8/3\ H_2O$ se freacă într-un mojar cu sulfat mercuros pur și mercur pînă se obține o pastă gri. Peste mercurul din vas (ramura din dreapta din fig. 5) se adaugă un strat de 5 mm grosime din această pastă. Apoi se adaugă cristale de sulfat de cadmiu pînă aproape de umplere și se toarnă soluția saturată de sulfat de cadmiu. Se fierb două dopuri de

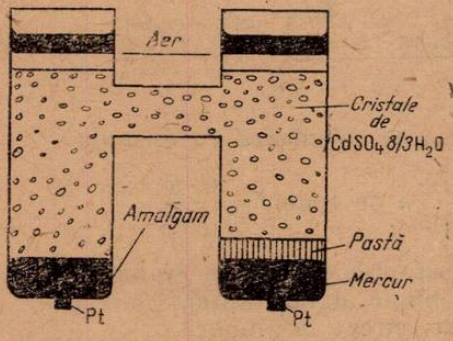


Fig. 5

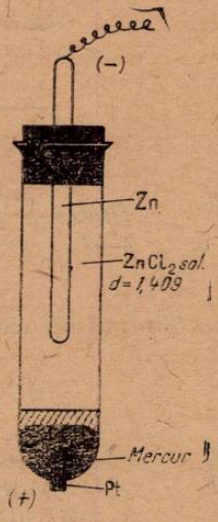


Fig. 6

plută în parafină și se astupă cele două ramuri ale elementului, astfel ca să rămînă un spațiu mic de aer pentru a evita spargerea sa. Peste dopuri se toarnă parafina topită.

Elementul se fixează pe un suport de lemn în poziție verticală și se lipesc cu cositor două fire de cupru flexibile de cele două sîrme de platină, care apoi se fixează la două borne (bucșe).

Se marchează neapărat polaritatea elementului pentru a evita legarea greșită care duce la deteriorarea lui.

Elementul Weston obținut nu poate debita un curent mai mare de 0,1 mA pe o perioadă îndelungată, (avînd secțiunea vasului de 2 cm^2) fără ca t.e.m. să varieze cu 0,5 mV. Un element scurtcircuitat își revine numai după o perioadă îndelungată (4—6 luni), de aceea trebuie evitată scurtcircuitarea sa.

Elementele Weston confecționate de autori au o t.e.m. foarte apropiată ($\pm$ 0,0002 V) de cea teoretică.

Pentru lucrări mai puțin precise se poate folosi și un element cu t.e.m. de 1 V care se poate confecționa ușor.

Într-o eprubetă (fig. 6) în care s-a sudat un fir de platină se toarnă mercur purificat și deasupra se pune un strat de calomel (clorură mercuroasă Hg_2Cl_2 care în prealabil se spală cu apă distilată pe un filtru).

În eprubetă se toarnă soluție concentrată de $ZnCl_2$ cu d = 1,409. Deoarece clorura de zinc este deobicei bazică, după dizolvare se adaugă în picături acid clorhidric pînă la dizolvarea precipitatului.

Bagheta sau tabla se zinc de curățat și se amalgamează prin introducere într-o suspensie de Hg_2SO_4 după care se spală și se montează. Tensiu-

nea este de 1 V cu o eroare de + 1% iar elementul poate fi folosit la cîteva zile după confecționare. Electrodul de Zn este polul negativ.

Ca instrument de zero se poate folosi un milivoltmetru Pt—Pt/Rh la care se face o mică modificare a poziției acului instrumentului în sensul de a avea punctul de zero central și nu în partea stîngă a scării. Pentru aceasta se scoate instrumentul din cutie și se slăbesc șuruburile ce fixează acul aducîndu-se aproximativ pe poziția din mijlocul scării apoi se pune la loc în cutia sa.

Exact pe diviziunea de mijloc se reglează cu ajutorul șurubului excentric de reglare a poziției de zero.

BIBLIOGRAFIE

1. *I. Chifu, T. Goinea* Manual de lucrări practice de Chimie-fizică. Lit. învăț. 1957
2. *Ostwald — Luther* Physyko — chemische messungen. Ed. Academiei 1952.
3. *I. Bănățeanu* Metode fizico-chimice de analiză Ed. Tehnică 1961
4. *H. H. Willord* Methodes physiques de l'analyse chimique. Ed. Dunod 196

MODELAREA PRIN EXPERIENȚE SIMPLE DE LABORATOR A UNOR PROCESE TEHNOLOGICE LA PREDAREA ÎN ȘCOALĂ A TEMEI „METALE"

lector *ELISABETA NACSÁDI; GEORGETA HORGA*
Institutul Pedagogic de 3 ani Tg.-Mureș

Dobîndirea unor cunoștințe despre bazele științifice ale celor mai importante ramuri ale industriei chimice, constituie unul din obiectivele a căror realizare se urmărește prin studiul chimiei în școală. Rolul din ce în ce mai însemnat al chimiei în dezvoltarea economică a țării noastre a determinat necesitatea acordării unei atenții sporite, în cadrul programelor și manualelor școlare de chimie, cunoștințelor referitoare la probleme de tehnologie chimică.

În predarea unor asemenea cunoștințe sînt folosite în mod obișnuit materiale grafice (ca de exemplu : planșe, scheme) colecții de minereuri și produși intermediari și finali, albume de fotografii, diafilme și filme școlare, deosebit de eficiente se dovedesc machetele care reproduc la scară mult micșorată instalații industriale privite în întregime sau în secțiune.

Tot în vederea realizării cunoașterii proceselor tehnologice se organizează cu elevii vizite sau excursii la uzinele chimice.

Asemenea procedee și metode au valoare intuitivă deosebită pentru că favorizează o cunoaștere nemijlocită a realității.

Considerăm însă ca principala limită a acestora o constituie faptul că elevii dobîndesc numai cunoștințe referitoare la aspectul exterior al instalațiilor industriale, a principiului lor de construcție și funcționare fără a li se oferi o percepere directă a proceselor chimice ce se petrec în interiorul lor.

Acest inconvenient poate fi înlăturat dacă procedeele și metodele amintite sînt însoțite de modelarea prin experiențe simple a proceselor chimice ce se petrec în industrie.

Literatura metodică de specialitate recomandă în acest sens folosirea unor experiențe ilustrative care sînt analoge cu cele petrecute în industrie, deci le modelează pe acestea.

Analizînd scopul, modalitatea de desfășurare și locul ocupat în predare reiese că aceste experiențe de modelare au anumite caracteristici prin care se deosebesc de experiențele demonstrative folosite în mod obișnuit în predarea chimiei. Astfel se obișnuiește a se clasifica experiențele demonstrative după domeniul la care se referă în :

— *experiențe cu caracter de cercetare* folosite în special în chimia generală care caută să dea răspuns unor probleme teoretice și care conduc fie la descoperirea unor legi sau generalizări teoretice (exemplu : experiențele referitoare la conservarea masei substanțelor sau cele referitoare la proprietățile generale ale metalelor) fie la stabilirea condițiilor optime de desfășurare a unor reacții. Deși au un caracter teoretic mai pronunțat, în folosirea unor asemenea experiențe nu trebuie neglijat aspectul practic.

— *experiențele folosite în chimia descriptivă* pentru familiarizarea elevilor cu substanțele chimice și transformările lor. Asemenea experiențe au pe de o parte un caracter teoretic, în sensul că conduc la descoperirea proprietăților fizice și chimice ale substanțelor dar, pe de altă parte, au și un caracter practic mai pronunțat pentru că servesc la stabilirea întrebuințărilor practice ale substanțelor deduse tocmai pe baza acestor proprietăți.

— *experiențe folosite la predarea temelor tehnologice.* Scopul principal urmărit prin asemenea experiențe constă în reproducerea proceselor chimice ce au loc în instalațiile industriale. În acest caz nu urmărim formarea cunoștințelor despre proprietățile unor substanțe sau despre reacțiile chimice, ci ne bazăm pe cunoștințele deja acumulate anterior de către elevi. Deci caracterul predominant al acestor experiențe este cel ilustrativ și nu cel de cercetare. Se pot efectua experiențe mai complexe care ilustrează întreaga succesiune de reacții chimice sau se pot alege numai unele reacții mai importante din această succesiune.

Vom da în continuare cîteva exemple de asemenea experiențe ce pot fi folosite pentru ilustrarea unor metode industriale pe care le învață elevii în școală.

Electroliza soluției de clorură de sodiu folosind procedeul cu catod de mercur.

Materiale necesare : 2 pîlnii de sticlă, tuburi de cauciuc, 2 cleme, electrod de cărbune, conductori din sîrmă de cupru, mercur, soluție, concentrată de clorură de sodiu, soluție alcoolică de fenolftaleină, sursă de curent continuu (5 volți).

Instalația se montează ca în fig. 1.

Electrodul pozitiv este format dintr-o bară de cărbune fixată cu ajutorul unei cleme de peretele pîlniei. Electrodul negativ este format din sîrmă de cupru izolată, introdusă în mercurul din pîlnie.

Introducem în ambele pîlnii mercur. Deasupra mercurului din pîlnia care constituie electrolizorul se introduce soluția concentrată de clorură de sodiu și cîteva picături de fenolftaleină. Sub această pîlnie se așează un pahar Erlenmeyer în care introducem puțină apă și cîteva picături de

fenolftaleină. Deschidem clemele ambelor pîlnii și potrivim ca să se producă o scurgere a mercurului în picături foarte fine astfel ca nivelul mercurului din pîlnia B să rămînă constant. La stabilirea legăturii cu sursa de curent continuu se pot observa imediat, foarte clar toate produsele obținute.

La anod în pîlnia B se observă degajarea clorului care se recunoaște ușor după mirosul și culoarea caracteristică.

În paharul Erlenmeyer se observă înroșirea fenolftaleinei și degajarea hidrogenului. Sodiul obținut prin electroliza soluției de clorură de

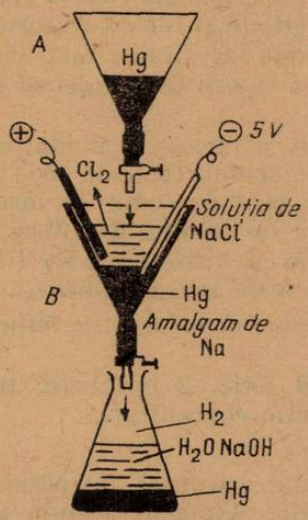


Fig. 1

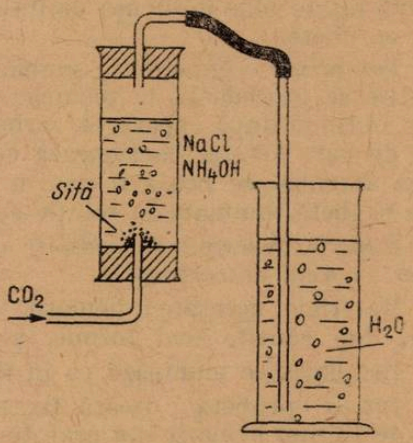


Fig. 2

sodiu formează cu mercurul un amalgam. Acesta este descompus de apa din paharul Erlenmeyer cu formare de hidroxid de sodiu, care înroșește fenolftaleina, mercur, care se depune pe fundul vasului și hidrogen, care se degajă în bule mici.

Această experiență modelează nu numai esența fenomenelor petrecute ci și caracterul continuității acestui procedeu foarte mult utilizat în industria cloro-sodică din țara noastră.

Fabricarea carbonatului de sodiu prin metoda amoniacală. Materiale necesare : cilindru din sticlă cu o lungime de 20—40 cm și un diametru de 4 cm, 2 dopuri găurite, tuburi de sticlă, tuburi de cauciuc, sursă de bioxid de carbon, cilindru sau vas de sticlă, soluție saturată de clorură de sodiu, hidroxid de amoniu concentrat, soluție alcoolică de fenolftaleină, eprubete, sită metalică.

Instalația se montează după fig. 2.

Cilindrul de sticlă se umple pînă la trei sferturi din volum cu un amestec de soluție saturată de clorură de sodiu și soluție concentrată de amoniac în proporție de 2 : 1. Pe la partea inferioară a cilindrului se barbotează un curent continuu de bioxid de carbon obținut de ex. într-un aparat Kipp. După aproximativ 20 minute de barbotare se observă că soluția devine opalescentă. Continuăm barbotarea bioxidului de carbon încă timp de aproximativ 10 minute pentru a obține o cantitate suficientă de carbonat acid de sodiu. Sita care acoperă capătul tubului prin care

pătrunde bioxidul de carbon are rolul de a mări suprafața de contact a acestuia cu soluția. Cilindrul cu apă are numai rolul ca bioxidul de carbon să reacționeze sub presiune.

După încetarea barbotării bioxidului de carbon se filtrează amestecul din cilindrul de reacții pentru obținerea carbonatului acid de sodiu.

Precipitatul de carbonat acid de sodiu se împarte în două eprubete. În prima eprubetă se încălzește carbonatul acid de sodiu solid și se pune în evidență bioxidul de carbon și apa rezultată. După răcire, carbonatul neutru de sodiu format se dizolvă în apă distilată și cu ajutorul soluției de fenolftaleină se pune în evidență caracterul lui bazic. În a doua eprubetă se dizolvă carbonatul acid de sodiu în apă distilată și tot cu ajutorul soluției de fenolftaleină se evidențiază caracterul lui alcalin mai slab. Se observă foarte bine diferența de intensitate a culorii fenolftaleinei în cele două eprubete.

Tot printr-o experiență simplă se poate evidenția și modul cum în industrie se procedează la recuperarea amoniacului. În acest scop în filtratul obținut după separarea carbonatului acid de sodiu se introduce lapte de var. Acesta reacționează cu clorura de amoniu din filtrat și se degajă amoniac, ce poate fi pus în evidență cu hîrtie roșie de turnesol sau o baghetă înmuiată în soluție concentrată de acid clorhidric.

Experiență simplă de modelare a procedeului de reducere a minereului de fier cu oxid de carbon.

Materiale necesare: hematit sau oxid feric, 2 eprubete, tub de sticlă, dop găurit, acid formic, acid sulfuric concentrat.

Instalația se montează ca în fig. 3

Într-o eprubetă uscată fixată aproape orizontal introducem un strat de 12 mm hematit sau praf de oxid feric. Atragem atenția asupra culorii roșii a oxidului feric și demonstrăm cu ajutorul unui magnet plimbat dealungul eprubetei că praful nu este atras de magnet.

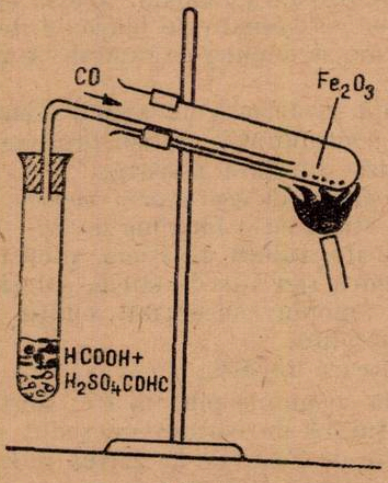


Fig. 3

În eprubeta cu oxid feric introducem un curent de oxid de carbon obținut prin descompunerea acidului formic în prezența acidului sulfuric concentrat.

La încălzire se observă schimbarea culorii din roşu în negru, datorită formării fierului.

După răcire, tot cu ajutorul magnetului plimbat dealungul eprubetei punem în evidenţă fierul obţinut. Diferenţa în proprietăţi a fierului şi oxidului feric poate fi stabilită şi cu ajutorul unei soluţii diluate de acid clorhidric. Se poate pune în evidenţă şi bioxidul de carbon format prin introducerea acestuia în apă de var.

În cazul în care laboratorul şcolii nu dispune nici de hematit nici de oxid feric acesta poate fi preparat uşor prin descompunerea la încălzire a hidroxidului feric obţinut prin reacţia dintre soluţia unei sări ferice şi soluţia unui hidroxid alcalin.

În lucrarea de faţă am indicat doar cîteva exemple de experienţe ce pot fi folosite la predarea cunoştinţelor de tehnologie la tema „Metalele". Asemenea experienţe care modelează procedee tehnologice pot fi executate şi cu ocazia predării metodelor de fabricaţie a altor substanţe chimice importante din industria chimică, atît anorganică cît şi organică.

Pot fi folosite atît în cadrul lecţiilor cît şi în cercurile de chimie ale elevilor.

Asemenea experienţe au un rol deosebit în legarea cunoştinţelor de practică, în înţelegerea proceselor ce se produc în industria chimică şi în trezirea interesului elevilor pentru chimie şi producţie.

BIBLIOGRAFIE

1. *Ripan R., Ceteanu I.*, Chimia metalelor Bucureşti 1967
2. *E. Beran, M. Zapan* Chimia anorganică Bucureşti 1968
3. *Winnacher K., Küchler L.*, Tehnologie chimică anorganică Bucureşti 1962
4. *Partenie, Codreanu, Petrovici, Rădulescu* : Experienţe de chimie pentru licee Bucureşti 1965
5. *Staff, Rossa* : Chemische Schulversuche Partea II. Metale Berlin 1966
6. *Zimányi Alajos* : Tanári segédkönyv Budapest 1961
7. *Dr. Pais István* : Kémiai elöadási kisérletek Budapest 1965
8. *K. J. Schüller* : Ein Demonstrationsversuch zum Thema „Natronlaugerherstellung nach dem Quecksilberverfahren." Chemie in der Schule Nr. 7/1961
9. *U. Tomin* : Metoda modelării în chimie. Dialectica metodelor de cercetare ştiinţifică I. Bucureşti 1967

BAZELE TERMODINAMICE ALE DISTILĂRII SELECTIVE

CANDIN LIȚEANU și *MARIA MARC*
Institutul de Chimie al Academiei R.S.R. — Filiala Cluj

În termenul cel mai general, distilarea este procesul de separare bazat pe diferența de compoziție a fazei lichide și a vaporilor în echilibru cu aceasta. Deoarece componenții se află în echilibru termodinamic sistemului i-se poate aplica regula fazelor a lui Gibbs : $F = C - P + 2$ (F — numărul de variabile îndependente, C — numărul de componenți, P — numărul de faze). Sistemele binare avînd doi componenți și două faze vor avea două variabile independente : presiunea și temperatura ($F = 2-2+2 = 2$). Menținînd presiunea constantă va rămîne o singură variabilă temperatura ($F = 2-2+1 = 1$), și prin urmare va trebui să existe o relație univocă între temperatură și concentrațiile componenților în cele două faze. Această relație își găsește expresia în diagramele de fierbere fig. 1.)

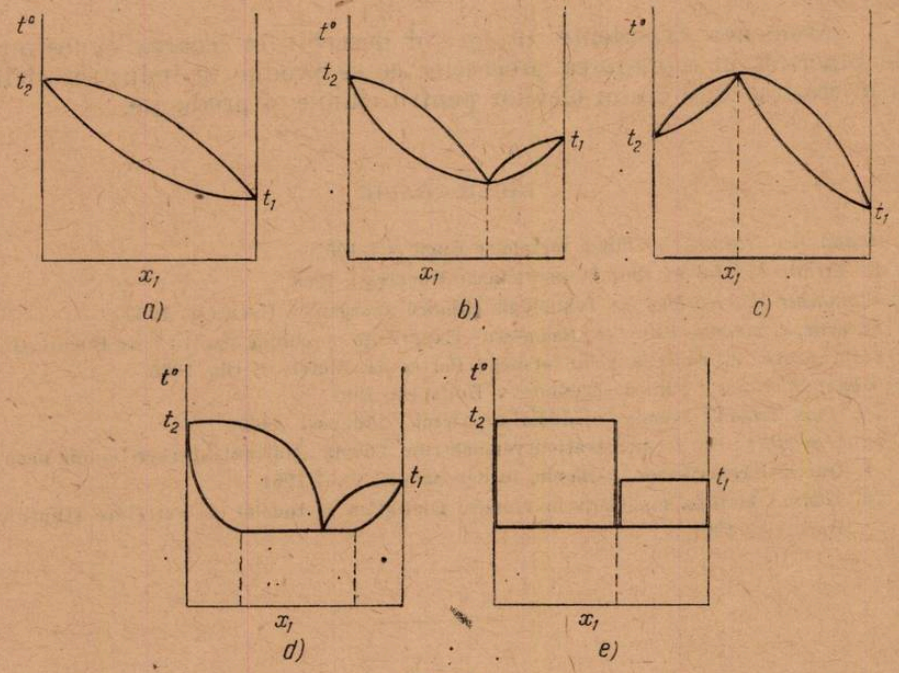


Fig. 1

Fig. 1. Diagrame de fierbere : a) pentru amestecuri ideale, b) pentru amestecuri azeotrope pozitive, c) pentru amestecuri azeotrope negative, d) pentru sisteme parțial miscibile, e) pentru sisteme nemiscibile.

În cazul amestecurilor ideale printr-o distilare corespunzătoare are loc separarea sistemului în componenții puri. Sistemele care prezintă maxim sau minim în diagrama de fierbere se separă prin distilare într-un amestec azeotrop și componentul în exces.

Formarea amestecurilor azeotrope este determinată de corelația a doi factori : diferența între temperaturile de fierbere ale celor doi compo-

nenți și gradul de abatere a sistemului de la legile soluțiilor ideale. Dacă temperaturile de fierbere, respectiv tensiunile de vapori ale celor doi componenți nu sînt prea diferite, abateri chiar mici de la idealitate duc la apariția amestecurilor azeotrope, dacă însă punctele de fierbere sînt foarte îndepărtate numai abateri mari de la legile soluțiilor ideale duc la apariția azeotropului. Cînd temperaturile de fierbere ale componenților sînt foarte apropiate compoziția azeotropului este apropiată de cea echimolară. În sisteme cu maxim al temperaturii de fierbere azeotropul este mai bogat în componentul cel mai puțin volatil, iar în sistemele cu minim al temperaturii de fierbere, în cel mai volatil.

Apariția azeotropilor este cauzată de: diferența de atracție între molecule, acțiunea dipol- dipol, formarea combinațiilor moleculare, micșorarea gradului de asociere etc. [1-7] Formarea de combinații între moleculele componenților (abateri negative) duce la apariția unui maxim în diagrama de fierbere, în schimb desfacerea complecșilor de asociație existenți în componenții puri (abateri pozitive) duce la apariția unui minim în diagrama de fierbere. Cînd se amestecă lichide puternic asociate cu lichide nepolare apare separarea în straturi nemiscibile și diagrama de fierbere se turtește, apărînd în unele cazuri chiar o porțiune dreaptă (fig. 1.: curbele *d* și *e*). În acest caz avînd doi componenți și trei faze, conform regulei fazelor, la presiune constantă nu va fi nici un grad de libertate ($F = 2-3+1 = 0$). Prin urmare la distilarea amestecurilor ale căror concentrații sînt cuprinse în domeniul de întrerupere a miscibilității, temperatura de fierbere va rămîne constantă pînă la îndepărtarea completă a unui component.

Distilarea folosește echilibrul termodinamic dintre componenți în cele două faze în scopul îmbunătățirii compoziției unui component în una din faze. Într-un sistem de două componente: 1 (care fierbe mai jos) și 2 (care fierbe mai sus) ale căror fracții molare în faza lichidă sînt x_1 și x_2 și în faze de vapori y_1 și y_2, va exista o diferență între concentrațiile în faza lichidă și în cea de vapori:

$$\Delta x_1 = y_1 - x_1 \text{ și } \Delta x_2 = y_2 - x_2$$

Deoarece $x_1 + x_2 = 1$ și $y_1 + y_2 = 1$, rezultă $\Delta x_1 = -\Delta x_2$. Eficiența separării prin distilare este direct proporțională cu această diferență, însă ca măsură practică a separabilității componenților este avantajos să-se introducă noțiunea de volatilitate, exprimată prin raportul fracțiunilor molare ale componenților în faza vapori și în cea lichidă $v = y/x$. Evident, volatilitatea substanței pure este egală cu unitatea și termenul are sens numai cînd este vorba de amestecuri. Volatilitățile celor doi componenți ai unui amestec binar vor fi:

$$v_1 = \frac{y_1}{x_1} \qquad \text{și} \qquad v_2 = \frac{y_2}{x_2}$$

O mărime mult mai utilă din punct de vedere practic este volatilitatea relativă α, definită ca raport al volatilităților celor doi componenți.

$$\alpha = \frac{v_1}{v_2} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1},$$

r

espectiv:

$$\frac{y_1}{y_2} = \alpha \frac{x_1}{x_2}. \qquad (1)$$

Cum $x_2 = 1-x_1$ și $y_2 = 1-x_2$ se obține

$$\frac{y_1}{1-y_1} = \alpha \frac{x_1}{1-x_1} \tag{2}$$

Substanța 1 fiind cea mai volatilă α va fi totdeauna supraunitar. Noțiunea de volatilitate relativă este larg folosită deoarece furnizează o măsură directă a separabilității prin distilare a amestecurilor binare, fiind componenta de bază în aproape toate ecuațiile folosite pentru calculul compoziției distilatului. Desigur este de dorit ca α să se poată calcula din constante fizice ale componenților puri și să nu fie nevoie de analiza fazelor în echilibru. Există diverse propuneri de aproximare ale lui α din constante fizice, care au găsit o largă aplicabilitate în munca de laborator. Dacă se aplică legea lui Raoult pentru faza lichidă și cea a lui Dalton pentru faza de vapori se ajunge la expresia $\alpha = p_{01}/p_{02}$ unde p_{01} și p_{02} sînt tensiunile de vapori ale componenților în stare pură. Raționamentul este următorul: conform legii lui Dalton

$$p_1 = y_1 P \text{ și } p_2 = y_2 P$$

unde p_1 și p_2 sînt presiunile parțiale ale componenților în amestec, iar P presiunea totală a sistemului. După legea lui Raoult

$$p_1 = p_{01}x_1 \text{ și } p_2 = p_{02}x_2$$

Comparînd cele două legi obținem pentru sistemele ideale:

$$y_1 P = p_{01}x_1 \text{ și } y_2 P = p_{02}x_2$$

Împărțind, se ajunge la expresia:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{p_{01}x_1}{p_{02}x_2}$$

Comparînd cu (1) rezultă $\alpha = p_{01}/p_{02}$

Pentru a putea aplica legea lui Raoult și pentru sisteme neideale se introduc coeficienții de activitate 1 și 2 ca factori de corecție. Așadar

$$p_1 = p_{01}\,\gamma_1 x_1 \text{ și } p_2 = p_{02}\gamma_2 x_2$$

Coeficienții de activitate sînt funcții de temperatură și concentrație. Cînd $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ se ajunge la expresia legii lui Raoult pentru soluții ideale. Prin calcule analoage celor de mai sus se ajunge la expresia

$$\alpha = \frac{p_{01}\gamma_1}{p_{02}\gamma_2} = \alpha_0 \frac{\gamma_1}{\gamma_2}, \tag{3}$$

valabilă pentru soluții neideale.

Pornind de la expresia volatilității relative se poate ajunge la o corelare a acesteia cu Δx. Într-adevăr din (1) rezultă $y_1 x_2 = \alpha x_1 y_2$ dar

cum $y_1 = 1 - y_2$ și $x_2 = 1 - x_1$, rezultă $(1-y_2)(1-x_1) = \alpha x_1 y_2$, de unde luînd $\Delta x_1 = y_1 - x_1$, final se obține

$$\Delta x_1 = x_1 y_2 (\alpha - 1) \qquad (4)$$

Pentru $\alpha = 1$, $\Delta x = 0$ adică amestecul este practic neseparabil prin distilare. Cu cît α este mai diferit de unitate cu atît Δx va fi mai mare și distilarea mai eficace. Δx poate fi modificat prin adăugarea unui al treilea component în sistem care influențînd coeficienții de activitate să ducă la creșterea factorului de separare. Acest lucru se realizează practic prin distilare selectivă (distilare cu substanțe de adaos). Din acest tip de distilare fac parte distilarea azeotropă și distilarea extractivă.

Utilizarea în laborator a distilării azeotrope și în special a celei extractive este restrînsă deoarece spre deosebire de distilarea obișnuită aplicarea acestor metode necesită cunoștințe mai vaste, absolut necesare pentru alegerea corectă a substanțelor de adaos și adesea trebuesc făcute multe încercări preliminare, condițiile de lucru variind de la caz la caz. De aceea distilarea selectivă se utilizează doar atunci cînd distilarea obișnuită nu dă rezultate și mai ales la elaborarea în laborator a proceselor tehnologice de separare.

Un exemplu de aplicație industrială a distilării azeotrope îl constitue anhidrificarea alcoolului etilic. Alcoolul etilic fierbe la 78,5° C, dar el formează un azeotrop cu apa avînd temperatura de fierbere 78,15°C, care conține numai 95% alcool și care evident va distila primul. În scopul anhidrificării se adaugă benzen care antrenează apa ca azeotrop ternar: 74% benzen — 18,5% alcol — 7,5% apă, cu temperatura de fierbere 65°C. Excesul de benzen înlăturîndu-se ca azeotrop binar de compoziție 67,6% benzen — 32,4% alcool la 68°C.

În tabelele 1 și 2 se dau o serie de azeotropi binari în care unul din componenți este apa.

Tabel 1

Azeotropi binari ai apei cu temperatură de fierbere minimă.

Nr. crt.	Denumirea celui de al doilea component	temperatura de fierbere		% greutate	
		a componentului	a azeotropului	apă	Componentul doi
1	alcool etilic	78,4	78,1	4,5	95,5
2	alcool n. propilic	97,2	87,7	28,3	71,7
3	alcool n. butilic	117,8	92,4	38,0	62,0
4	alcool n. amilic	137,8	96,0	54,0	46,0
5	benzen	80,2	69,3	8,9	91,1
6	toluen	110,8	84,1	13,5	86,5
7	eter di-izobutilic	122,2	86,6	23,0	77,0
8	eter di-izoamilic	172,6	97,4	54,0	46,0
9	formiat de n. amil	132,0	91,6	28,4	71,6
10	formiat de izoamil	123,9	89,7	23,5	76,5
11	propionat de metil	79,9	71,4	3,9	96,1
12	butirat de metil	102,7	82,7	11,5	88,5
13	metil etil cetonă	79,6	73,5	11,0	89,0
14	metil izobutil cetonă	115,9	87,9	24,3	75,7
15	piridină	115,5	92,6	43,0	57,0

Tabelul 2

Azeotropi binari ai apei cu punct de fierbere maxim.

Nr. crt.	Denumirea celui de al doilea component	temperatura de fierbere		% greutate	
		a componentului al doilea	a azeotropului	apa	componentul doi
1	Acid formic	100,8	107,3	22,5	77,5
2	Acid azotic	86,0	120,5	32,0	68
3	Acid percloric	110,0	203,0	28,4	71,6
4	Acid fluorhidric	19,4	120.—	63,0	37
5	Acid clorhidric	—84,0	110,0	79,76	20,24
6	Acid bromhidric	—73,0	126,0	52,5	47,5
7	Acid iodhidric	—34,0	127,0	43,0	57,0

Adăugarea celui de al treilea component duce la apariţia unui sistem ternar în care factorul de separare a substanţelor 1 şi 2, α_z, trebue să fie mai mare decît α din sistemul binar.

$$(\alpha_z) \text{ ternar} > (\alpha) \text{ binar} \tag{5}$$

Tratarea termodinamică şi teoria rectificării amestecurilor ternare este foarte complicată. Se pot obţine rezultate satisfăcătoare însă şi printr-o tratare simplificată, aducîndu-se în discuţie trei sisteme binare: 1—2, 1—3 şi 2—3. Se aleg astfel sistemele deoarece prin distilare urmărim să obţinem sistemele 1—3 şi 2—3 din care, prin înlăturarea substanţei de adaos, 3, printr-un procedeu potrivit, se pot obţine substanţele 1 şi 2 în stare pură.

Urmînd acelaşi raţionament ca la amestecurile binare vom avea:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_{01}\gamma_1 x_1 \\ p_2 &= p_{02}\gamma_2 x_2 \\ p_3 &= p_{03}\gamma_3 x_3 \end{aligned} \quad \text{precum şi} \quad \begin{aligned} p_1 &= Py_1 \\ p_2 &= Py_2 \\ p_3 &= Py_3 \end{aligned}$$

deci

$$\begin{aligned} y_1 P &= p_{01}\gamma_1 x_1 \\ y_2 P &= p_{02}\gamma_2 x_2 \\ y_3 P &= p_{03}\gamma_3 x_3 \end{aligned}$$

Prin împărţire se obţin cei trei factori de separare:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{p_{01}\gamma_1 x_1}{p_{02}\gamma_2 x_2} = \alpha_{1-2}\frac{x_1}{x_2} \text{ unde } \alpha_{1-2} = \frac{p_{01}\gamma_1}{p_{02}\gamma_2} = \alpha_z = \alpha_0\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \tag{6}$$

$$\frac{y_1}{y_3} = \frac{p_{01}\gamma_1 x_1}{p_{03}\gamma_3 x_3} = \alpha_{1-3}\frac{x_1}{x_3};\ \alpha_{1-3} = \frac{p_{01}\gamma_1}{p_{03}\gamma_3}$$

$$\frac{y_2}{y_3} = \frac{p_{02}\gamma_2 x_2}{p_{03}\gamma_3 x_3} = \alpha_{2-3}\frac{x_2}{x_3};\quad \alpha_{2-3} = \frac{p_{02}\gamma_2}{p_{03}\gamma_3} \quad \alpha_{1-2} = \frac{\alpha_{1-3}}{\alpha_{2-3}}$$

Creşterea factorului de separare prin adăugarea celui de al treilea component are loc de fapt prin intermediul modificării coeficienţilor de activitate deoarece raportul presiunilor componenţilor în stare pură nu poate fi modificat. Deci ţinînd seamă de relaţiile (5) şi (6) este evident că trebue

să se realizeze condiția :

$$\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)_{\text{ternar}} > \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)_{\text{binar}} \tag{7}$$

Ideal ar fi să se adauge un component care să influențeze pe γ_1 pozitiv și pe γ_2 negativ, adică să avem :

$$(\gamma_1)_{\text{ternar}} > (\gamma_1)_{\text{binar}} \text{ și } (\gamma_2)_{\text{ternar}} < (\gamma_2)_{\text{binar}} \text{ pentru } \left(\frac{x_1}{x_2}\right)_{\text{binar}} = \left(\frac{x_1}{x_2}\right)_{\text{ternar}},$$

cînd în mod cert relația (7) ar fi satisfăcută. Cel mai adesea însă are loc o modificare a coeficienților de activitate în același sens dar de intensitate diferită ajungîndu-se totuși la satisfacerea condițiilor cerute de relația (7).

Alegerea substanței de adaos corespunzătoare se face pe baza măsurării coeficienților de activitate ai sistemului ternar lichid, ceeace se realizează practic și se calculează matematic destul de greu. Pentru discuții calitative se pot trage concluzii asupra comportării termodinamice a sistemului ternar 1—2—3 din studiul sistemelor binare 1—3 și 2—3. Calculele exacte însă, se fac pornind de la entalpia liberă de adaos.

Funcția principală pentru descrierea însușirilor unui amestec este $\Delta\overline{G}$ — entalpia liberă molară medie a amestecului.

$\Delta\overline{G} = \overline{G}_{\text{amestec}} - x_1\overline{G}_{01} - x_2\overline{G}_{02}$ unde $\overline{G}_{01}$ și $\overline{G}_{02}$ sînt entalpiile libere ale componenților puri. Pentru sisteme ideale $\Delta\overline{G}_{\text{ideal}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$. La abaterea sistemelor de la idealitate trebue luată în considerare diferența $\Delta\overline{G}^{\text{E}} = \Delta\overline{G} - \Delta\overline{G}_{\text{ideal}}$. Entalpia suplimentară $\Delta\overline{G}^{\text{E}}$ este strîns legată de coeficienții de activitate :

$$\Delta\overline{G}^{\text{E}} = RT\,(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

S-a încetățenit împărțirea amestecurilor neideale în două tipuri : 1) cele cu abateri pozitive de la legea lui Raoult pentru care $\gamma_i \geqslant 1$ și 2) cele cu abateri negative pentru care $\gamma_i \leqslant 1$.

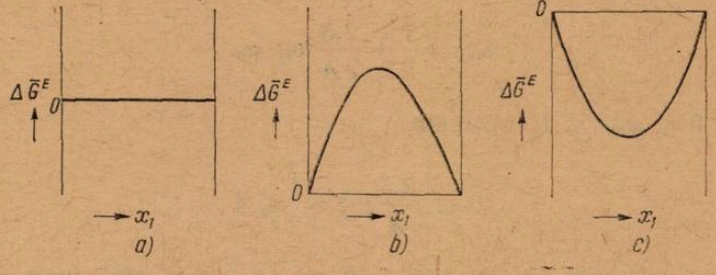


Fig. 2

Fig. 2. Dependența de concentrații a lui $\Delta\overline{G}^{\text{E}}$: a) pentru amestecuri ideale, b) pentru amestecuri neideale cu abateri pozitive de la legea lui Raoult, c) pentru amestecuri neideale cu abateri negative.

Diverse considerații teoretice duc la cea mai simplă expresie matematică a dependenței de concentrație a lui $\Delta\overline{G}^{\text{E}}$ (fig. 2.) adică la relația : $\Delta\overline{G}^{\text{E}} = \text{const.}\ x_1x_2 = \text{const.}\ (x_1 - x_1^2)$.

Pe baza materialului experimental, sistemele s-au împărțit în trei clase după gradul de polaritate al componenților. Această clasificare corespunde unei respectări mai mult sau mai puțin fidele a relației de mai sus (8).

1. Sisteme nepolar-nepolar. Ecuația este respectată exact sau aproape exact.

2. Sisteme nepolar-polar. Ecuația este urmată numai aproximativ, maximul parabolei deplasîndu-se în sensul concentrației mai mici a componentului polar.

3. Sisteme polar-polar. Ecuația este numai aproximativ respectată

De fapt expresia (8) este utilizată cel mai adesea sub forma :

$$\frac{\Delta \overline{G}^E}{RT} = A\, x_1 x_2 = A(x_1 - x^2_1), \tag{9}$$

unde A este o constantă care depinde de temperatură. Pentru coeficienții de activitate vom avea :

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2 = A(1-x_1)^2 \tag{10}$$

$$\ln \gamma_2 = A x_1^2 = A\,(1-x_2)^2 \tag{11}$$

adică :

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = A\,(1-2x_1) \tag{12}$$

Combinînd relațiile (6) și (12) se obține :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + A(1-2x_1). \tag{13}$$

Deoarece în cazul unui azeotrop $\alpha = 1$, deci $\ln \alpha = 0$ relația (13) devine :

$A\,(2x_{1az} - 1) = \ln \alpha_0$, unde x_{1az} este fracția molară a componentului 1 în amestecul azeotrop

$$x_{1az} = \frac{1}{2} + \frac{2{,}3}{2A} \log\, \alpha_0.$$

Deoarece $0 \leqslant x_{1az} \leqslant 1$, obținem

$$0 \leqslant \left| \frac{2{,}3}{A} \log \alpha_0 \right| \leqslant 1 \tag{14}$$

Pentru sisteme ideale $\Delta \overline{G}^E = 0$ și $A = 0$ astfel încît A va fi la rîndul lui o măsură a abaterii sistemului de la idealitate. Valorile pozitive ale lui A corespund abaterilor pozitive de la legile lui Raoult, iar cele negative corespund abaterilor negative. Întrucît $\alpha_0 = p_{01}/p_{02}$ expresia (14) se poate scrie și sub forma :

$$\left| \log \frac{p_{01}}{p_{02}} \right| \leqslant \left| \frac{A}{2{,}3} \right| \tag{15}$$

Dacă într-un sistem binar este respectată relația (15) și A este pozitiv va exista un azeotrop minim (temperatura de fierbere minimă, tensiune de vapori maximă), iar dacă A este negativ va exista un azeotrop maxim (tensiunea de vapori minimă, temperatură de fierbere maximă). Deoarece în cazul azeotropilor $y_1 = x_1$ și $y_2 = x_2$, din relațiile :

$P_{az} y_1 = p_{01}\gamma_1 x_1$ și $P_{az}\, y_2 = p_{02}\gamma_2 x_2$ se obține

$P_{az} = p_{01}\gamma_1$ și $P_{az} = p_{02}\gamma_2$, respectiv :

$$\gamma_1 = \frac{P_{az}}{p_{01}} \tag{16}$$

și

$$\gamma_2 = \frac{P_{az}}{p_{02}} \tag{17}$$

Combinînd relațiile (10) cu (16) și (11) cu (17) se ajunge la :

$$\ln \gamma_1 = A\,(1 - x_{1az})^2 = \ln \frac{P_{az}}{p_{01}}$$

$$\ln \gamma_2 = A x^2_{1az} = \ln \frac{P_{az}}{p_{02}}, \text{ deci}$$

$$\frac{\ln\gamma_1}{\ln\gamma_2} = \ln \frac{P_{az}}{p_{01}} \Big/ \ln \frac{P_{az}}{p_{02}} = \frac{(1 - x_{1az})^2}{x^2_{1az}}, \text{ de unde}$$

$$x_{1az} = \left(1 + \sqrt{\frac{\ln P_{az}/p_{01}}{\ln P_{az}/p_{02}}}\right)^{-1} \tag{18}$$

Ecuația (18) servește pentru calculul componentului 1 în amestecul azeotrop.

La abateri pozitive suficient de mari de la legea lui Raoult are loc separarea sistemului binar în două faze. Pentru o fază nemisicibilă stabilă este valabilă [8] expresia : $-\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial^2 \overline{G}^E}{\partial x_1^2}\right)_T < \frac{1}{x_1 x_2}$, deci ținînd seamă de relația (9) $2A < \frac{1}{x_1 x_2}$. Valoarea maximă a lui $\frac{1}{x_1 x_2}$ se obține pentru $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$, deci $A < 2$ coresunde limitei superioare de miscibilitate pentru un amestec binar. Din solubilitatea reciprocă a două lichide se poate deja obține o informare aproximativă asupra valorii lui A.

1. lichide practic nemiscibile $A > 100$
2. parțial miscibile $100 > A > 2$
3. aproape miscibile $A \approx 2$
4. complet miscibile $A < 2$

În general abaterea de la idealitate duce la formarea de azeotropi. Cînd însă diferența tensiunilor de vapori, respectiv a temperaturilor de fierbere este suficient de mare chiar la abateri mari de la legea lui Raoult ($A \sim 2$) nu va avea loc formarea azeotropului.

După cum s-a mai amintit și scopul distilării extractive este de a mări factorul de separare a unui sistem binar prin adăugarea unui al treilea component astfel încît să fie satisfăcute relațiile (5) și (7). În cazul distilării extractive temperatura de fierbere a componentului care se adaugă trebue să fie atît de ridicată, respectiv tensiunea de vapori p_{03} așa de joasă încît să nu formeze azeotrop cu nici unul din componenții sistemului. După cum reiese din relația (6) creșterea factorului de separare a sistemului binar se poate realiza prin creșterea raportului coeficienților de activitate γ_1/γ_2.

Adăugarea componentului de adaos duce la formarea unui sistem ternar a cărui comportare este greu de descris cantitativ. Deaceea se încearcă să se obțină anumite informații asupra sistemului ternar obținut din analiza sistemelor binare 1—3 și 2—3. Pentru un sistem binar sînt valabile relațiile (10) și (11) conform cărora

$$\ln \gamma_{1-3} = A_{1-3}(1-x_1)^2$$

$$\ln \gamma_{2-3} = A_{2-3}(1-x_2)^2$$

În cazul limită, cînd $x_1 \to 0$, $x_2 \to 0$ și $x_3 \to 1$ se obține:

$$\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)_{\text{ternar}} = A_{1-3} - A_{2-3} \qquad (19)$$

$$x_3 \to 1$$

Combinînd (6) cu (19) se obține pentru factorul de separare limită expresia:

$$\lim_{x_3 \to 1} \alpha_z = \ln \frac{p_{01}}{p_{02}} + (A_{1-3} - A_{2-3}) \qquad (20)$$

Practic x_3 nu tinde spre unitate și α experimental va fi totdeauna mai mic decît cel limită. De fapt s-a ajuns la un compromis între cerințele teoretice și cele practice lucrîndu-se cu $0{,}3 \leqslant x_3 \leqslant 0{,}9$.

S-au găsit relații (9) între α_z izobar și temperaturile de fierbere ale componenților în stare pură și în amestecurile binare 1—3 și 2—3.

$$\left[\log \alpha_z\right]_{x_3} \approx \frac{4{,}56}{T}\left[\Delta_{2-1} + \frac{1}{x_3}(\Delta_{2-3} - \Delta_{1-3})\right]$$

unde

$$\Delta_{2-1} = T_2 - T_1; \quad \Delta_{2-3} = T_{2-3} - T_2$$

$$\Delta_{1-3} = T_{1-3} - T_1; \quad T = \frac{T_{2-3} + T_{1-3}}{2},$$

T_1 și T_2 sînt temperaturile de fierbere ale componenților puri. T_{1-3} și T_{2-3} sînt temperaturile de fierbere ale amestecurilor binare 1—3 și 2—3.

Substanța se adaugă în așa mod ca polaritatea ei să difere față de aceea a unuia din componenții sistemului încît în mod voit să se creeze condiții de apariție a abaterilor cît mai mari de la idealitate.

Ca exemplu poate servi amestecul benzen-ciclohexan care prezintă la presiunea atmosferică și la temperatură de 80°C abateri mici de la idealitate ($A \approx 0{,}28$). Deși abaterea de la legea lui Raoult este mică dat fiind că au temperaturi de fierbere foarte apropiate (benzenul fierbe la 80,2°C și ciclohexanul la 80,8°C) se formează un azeotrop binar cu temperatura de fierbere de 77,5°C și $x_{1az} = 0{,}54$. Practic separarea lor în stare pură este imposibilă, deaceea se adaugă sistemului anilină. S-ar putea aștepta ca anilina să nu aibă o influență apreciabilă deoarece atît benzenul cît și ciclohexanul sunt nepolare. De fapt anilina cu ciclohexanul va da abateri pozitive mult mai mari ($A \approx 2$ la 30°C) decît cu benzenul ($A \approx$ 0,7 la 30°C) Acestea se explică prin faptul că deși atît benzenul cît și ciclohexanul sînt nepolare, benzenul are totuși un dipolmoment ($\mu.10^{18} = 0{,}08$) și polarizabilitate mare ($n_D^{20} \approx 1{,}5$) în timp ce ciclohexanul n-are dipolmoment ($\mu = 0$) și polarizabilitatea lui este mai mică ($n_D^{20} \approx 1{,}42$). Astfel adăugarea anilinei duce la desfacerea azeotropului și face posibilă separarea celor doi componenți prin distilare.

BIBLIOGRAFIA

1. *R. H. Ewell, J. M. Harrison, L. Berg, Ind. Engng. Chem.*, **36**, 871 (1944)
2. *W. Kuhn, P. Massini*, Helv. Chim. Acta, **33**, 737 (1950)
3. *A. Münster*, Trans. Faraday Soc., **46**, 165 (1950)
4. *A. Münster, Z. physik. Chem.*, **196**, 106 (1950)
5. *A. Münster*, Z. Elektrochem., **54**, 443 (1950).
6. *C. B. Kretschmer, R. Wiebe*, J. Chem. Phys. **22**, 1697, (1954)
7. *P. E. Porter, C. H. Deal, F. N. Stross, J. Amer.* Chem. Soc., **79**, 2999 (1956).
8. *H. Räck*,,, Destillation im Laboratorium", 5 s. 15 Darmstadt (1960)
9. *E. F. G. Herington, Nature*, **170**, 935 (1952)

STATUTUL SOCIETĂȚII DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE

CAPITOLUL I

Dispoziții Generale

Art. 1 — Societatea de Științe Fizice și Chimice din Republica Socialistă România (S. S. F. C) este organizată și funcționează ca persoană juridică în cadrul legilor Republicii Socialiste România și al prevederilor prezentului statut, sub îndrumarea și controlul Ministerului Învățământului.

Prin întreaga sa activitate Societatea de Științe Fizice și Chimie contribuie la înfăptuirea politicii partidului și statului în domeniul științei și culturii.

Art. 2 — Durata S.S.F.C. este nelimitată.

Art. 3 — Sediul central al S.S.F.C. este în București.

CAPITOLUL II

Scopul și sarcinile Societății

Art. 4 — S.S.F.C. are drept scop :

a) să stimuleze cercetarea științifică și metodologică în domeniul științelor fizice și chimice ;

b) să contribuie la ridicarea nivelului științific al membrilor săi și la dezvoltarea interesului pentru științele fizice și chimice ;

c) să contribuie la îmbunătățirea activității metodico-didactice a cadrelor didactice de specialitate din învățământul de toate gradele ;

d) să stimuleze interesul tineretului pentru studiul științelor fizice și chimice, să sprijine activitatea asociațiilor științifice ale elevilor și a cercurilor de elevi ;

e) să facă cunoscute rezultatele muncii de cercetare a membrilor Societății în țară și peste hotare ;

f) să colaboreze și să întrețină relații de specialitate cu celelalte societăți științifice din țară și cu organizări științifice similare din alte țări.

Art. 5 — Pentru realizarea scopului urmărit S.S.F.C. desfășoară următoarele activități principale :

a) organizează ședințe de comunicări și informări științifice de referate, colocvii, simpozioane, consfătuiri, sesiuni științifice și metodico-științifice, congrese naționale și internaționale, organizează excursii de studii și informare, cursuri de vară, schimburi de experiență, consultații ; participă la manifestări interne și internaționale cu caracter de fizică și chimie ; organizează schimburi de publicații și de informații științifice pe plan național și internațional ;

b) editează reviste de specialitate și lucrări cu caracter științific și metodologic ;

c) stimulează și valorifică activitatea științifică colectivă și individuală a membrilor săi ;

d) stimulează munca de cercetare prin aplicarea celor mai valoroase lucrări, prin acordarea de premii și evidențieri și prin organizarea unor concursuri de lucrări științifice ; cele mai valoroase lucrări prezentate la concurs pot fi premiate și publicate ;

e) organizează concursuri naționale și internaționale pentru elevii liceelor de cultură generală, liceelor de specialitate și ai școlilor profesionale, precum și pentru studenți ;

f) colaborează cu alte societăți științifice și culturale din țară cu institutele Academiei R. S. România, cu instituțiile de învățământ superior, Comitetul de energie nucleară, Consiliul Național al Cercetării Științifice precum și cu Institutele de cercetări departamentale ;

g) se poate afilia la organizațiile internaționale de specialitate.

CAPITOLUL III

Structura și organele de conducere ale Societăii

Art. 6 — S.S.F.C. se organizează în filiale județene și subfiliale locale, în cadrul cărora se desfășoară activitatea curentă a membrilor săi.

Art. 7 — Organul suprem de conducere al S.S.F.C. este Conferința pe țară a Societății, care se convoacă odată la 4 ani. Normele de reprezentare și modul de alegere a delegaților la Conferință se stabilesc de către *Consiliul de conducere al Societății.*

Art. 8 — Conferința pe țară a S.S.F.C. are următoarele atribuții ;

a) analizează și aprobă raportul de activitate al Consiliului de conducere al Societății, stabilind și activitatea de perspectivă ;

b) analizează și aprobă raportul Comisiei de cenzori ;

c) aprobă modificări sau completări în statut ;

d) alege Consiliul de conducere al Societății și Comisia de cenzori.

Art. 9 — Conferința pe țară este statutar constituită prin prezența a cel puțin 2/3 din numărul delegaților aleși și ia hotărîri cu majoritatea voturilor delegaților prezenți.

Art. 10 — Organul de conducere al S.S.F.C. în intervalul dintre două conferințe pe țară, este *Consiliul de conducere* care are următoarele atribuții:

a) convoacă potrivit prevederilor statutare, Conferința pe țară a Societății;

b) aplică hotărîrile Conferinței pe țară, asigurînd organizarea și desfășurarea activității Societății;

c) dezbate și aprobă planul de activitate al Societății;

d) alege *Biroul Consiliului de conducere al Societății* format din:

— un președinte,
— vicepreședinte pentru fiecare secție,
— un secretar general,
— 7—11 membri.

e) la propunerea biroului, Consiliul de conducere poate desemna un președinte de onoare al Societății;

f) în cazuri bine justificate, Consiliul de conducere poate hotărî unele modificări în structura Biroului.

Art.11 — Consiliul de conducere al Societății ține ședințe de lucru ori de cîte ori este nevoie, dar nu mai rar decît o dată la un an.

Art. 12 — Societatea își desfășoară activitatea prin următoarele secții de specialitate:

— fizică
— chimie

Secțiile fac propuneri pentru planul de muncă, își dau avizul asupra unor probleme de specialitate, sprijină Consiliul de conducere al Societății și Biroul său pentru buna desfășurare a activității.

În cazuri speciale, Consiliul de conducere al Societății poate hotărî asupra înființării de noi secții sau asupra modificărilor în cadrul celor existente.

Ast. 13 — Fiecare secție este îndrumată de un vicepreședinte al S.S.F.C. În activitatea sa, vicepreședintele este sprijinit de un colectiv format din 3—5 membri desemnați de Biroul Consiliului de conducere.

Art. 4 — Coordonarea activității secțiilor se face de către Biroul Consiliului de conducere al Societății.

Art. 15 — Biroul Consiliului de conducere al Societății îndeplinește toate sarcinile ce-i revin în intervalul dintre ședințele Consiliului. El reprezintă Societatea față de terți, desemnînd pe membrii săi autorizați să semneze în numele său. Biroul se întrunește în ședințe de lucru la cel puțin trei luni, iar în cadru restrîns (președinte sau vicepreședcinte, secretar general și 2—3 membri), de cîte ori este nevoie.

Art. 16 — *Biroul Consiliului de conducere al Societății* are următoarele atribuții;

a) pregătește și convoacă Consiliul de conducere în ședințe plenare.

b) întocmește planul de activitate anual și bugetul și le supune aprobării Consiliului de conducere;

c) îndrumează activitatea filialelor;

d) îndrumează și asigură apariția publicațiilor Societății și stabilește Comitetele de reacție ale acestora:

e) organizează pe plan central manifestări (acțiuni) cu caracter științific și metodic;

f) aprobă schimbul de publicații în țară și străinătate;

g) angajează, promovează și eliberează din funcție salariații Societății.

Art. 17 — Comisia de cenzori verifică cel puțin odată pe an gestiunea S.S.F.C., informează Biroul și Coniliul Societății asupra activității financiare; prezintă rapoarte în fața Conferinței pe țară.

CAPITOLUL IV

Filialele și Subfilialele Societății.

Art. 18 — Filialele S.S.F.C. reprezintă forma organizatorică în care își desfășoară activitatea membrii Societății.

Art. 19 — Organul de conducere este *Adunarea generală a membrilor săi.*

Art. 20 — Adunarea generală se convoacă ori de cîte ori este nevoie, dar nu mai rar decît o dată la doi ani și este statutar constituită prin prezența a cel puțin 2/3 din numărul membrilor săi; ea adoptă hotăriri cu majoritatea voturilor membrilor prezenți. Dacă Adunarea nu întrunește 2/3 din numărul membrilor ea se convoacă la interval de maximum 15 zile, cînd se poate desfășura cu cel puțin jumătate plus 1 din numărul membrilor.

Art. 21 — Adunarea generală a filialei are următoarele atribuții:

a) analizează și aprobă darea de seamă a Comitetului filialei și raportul Comisiei de cenzori

b) discută și aprobă planul de activitate al filialei întocmit de Comitet;

c) alege Comitetul de conducere al filialei și Comisaia de cenzori, formată din 3—7 membri;

d) ratifică înscrierile de membri făcute de Comitet în intervalul dintre două Adunări generale;

e) alege delegații la Conferința pe țară a Societății.

Art. 22 — În intervalul dintre două Adunări generale, organul de conducere al Filialei este *Comitetul filialei*, care se convoacă în ședințe de lucru nu mai rar decît odată la trei luni.

Art. 23 — *Comitetul filialei* este ales pe timp de 2 ani dintre membrii filialei și este format din:

— un președinte,
— un vicepreședinte,
— un secretar,
— cîte un responsabil de secție,
— un număr de 3 — 9 membri.

Președintele, vicepreședintele și secretarul filialei constituie biroul care are sarcina rezolvării problemelor curente.

Art. 24. — Comitetul filialei are următoarele atribuții:

a) conduce activitatea filialei în intervalul dintre două adunări generale;

b) alcătuiește planul anual de activitate al filialei;

c) pregătește și convoacă Adunarea generală a filialei;

d) sprijină și controlează desfășurarea activității științifice și metodice în cadrul filialei;

e) organizează ședințe de comunicări și alte forme de manifestări științifice;

f) popularizează, în rîndul membrilor săi, publicațiile Societății;

g) întocmește și prezintă dări de seamă;

h) reprezintă filiala în relațiile cu autoritățile și instituțiile locale;

i) ține legătura cu Biroul Consiliului de conducere al Societății, prezintă planul anual de muncă al filialei, dări de seamă semestriale asupra activității filialei; asigură îndeplinirea hotărîrilor Biroului Consiliului de conducere al Societății;

j) valorifică rezultatele cercetărilor științifice ale membrilor filialei.

Art. 25 — Comitetul filialei și Comisia de cenzori, alese de Adunarea generală sînt confirmate de Biroul Conisliului de conducere.

Art. 26 — Gestiunea este verificată de Comisia de cenzori a filialei și este descărcată odată la doi ani de Adunarea generală.

Art. 27 — Înființarea unor filiale sau transformarea unor subfiliale în filiale, precum și desființarea unor filiale sau subfiliale se face numai prin hotărîri ale Biroului Conisliului de conducere.

Art. 28 — Filialele vor colabora în permanență și își vor acorda sprijin reciproc. Filialele din centrele universitare și din celelalte orașe reședință de județ vor acorda tot sprijinul pentru buna desfășurare a activității subfilialelor din raza județului respectiv.

Art. 29 — Structura organizatorică și organele de conducere ale subfilialelor sînt identice cu cele ale filialelor, iar activitarea acestora este îndrumată și controlată de filialele cărora le aparțin.

Art. 30 — Comitetul subfilialei și Comisia de cenzori se aleg în aceleași condiții ca și filialele și se confirmă de Biroul Conisliului de conducere al Societății la propunerea filialei respective.

CAPITOLUL V

Membrii Societății.

Art. 31 — Membri ai S.S.F.C. pot fi:

— cadrele didactice a căror specialitate intră în profilul Societății;

— cercetători din institutele de cercetări științifice ale Academiei R.S.R. sau ale Ministerelor, ingineri;

— studenți în ultimii ani ai facultăților de specialitate;

— alte persoane interesate de cerecetările în domeniul științelor fizice și chimice, de răspîndirea și promovarea acestora.

Art. 32 — Consiliul de conducere al Societății poate acorda titlul de membru de onoare al S.S.F.C. unor persoane cu autoritate științifică recunoscută în domeniul științelor fizice și chimice din țară și de peste hotare, care și-au adus o contribuție deosebite la progresul științelor fizice și chimice.

Art. 33 — Înscrierea ca membru al S.S.F.C. se face pe bază de cerere individuală la filiala sau subfiliala din localitate unde domiciliază sau activează solicitantul, sau la filiala sau subfiliala din localitatea cea mai apropiată —

Art. 34 — Membrii Societății au următoarele îndatoriri :

a) să desfășoare o activitate susținută în cadrul filialei și secției respective ;

b) să se preocupe în mod permanent de a se informa și documenta în problemele de specialitate și de metodica specialității ;

c) să respecte prevederile statutare și să îndeplinească sarcinile încredințate de către conducerea Societății sau a filialei (subfilialei) respective ;

d) să achite cu regularitate cotizația de membru.

Art. 35 — Membrii Societății au următoarele drepturi :

a) să participe la manifestările pe plan local sau național organizate de conducerea Societății ;

b) să prezinte în cadrul manifestărilor organizate de Societate rezultatele activității lor de cercetare, sub formă de comunicări, referate, studii și ș.a.

c) să solicite Societății sprijin în munca de cercetare științifică și în publicarea lucrărilor personale ;

d) să aleagă și să fie aleși în organele de conducere ale filialei (subfilialei) și ale Societății.

Art. 36 — Nerespectarea îndatoririlor statutare aduce după sine pierderea calității de membru al S.S.F.C. care se hotărește de către Consiliul de conducere al Societății la propunerea filialei respective.

CAPITOLUL VI

Fondurile Societății

Art. 37 — Fondurile Societății se constituie din :

a) taxa de înscriere,

b) cotizații ale membrilor,

c) subvenții

d) venituri din publicații,

e) donații și alte venituri.

Art. 38 — Cuantumul taxei de înscriere în Societate este de lei, 5, iar a cotizației de 24 lei anual.

Art. 39 — Din sumele rezultate din plata coztizației, 50% vor rămîne în folosința filialei (sub filialei) pentru cheltuieli administrativ-gospodărești, iar 50% se vor vărsa Consiliului de conducere într-un fond centralizat, la care se va adăuga un procent fix — din subvențiile primite de Societate. Acest fond centralizat va fi redistribuit filialelor (subfilialelor) de către Biroul Consiliului de conducere, în funcție de planul de activitate ale filialei (subfilialelor) și de acțiunile prevăzute, în așa fel încît să sprijine și să stimuleze dezvoltarea activității științifice locale.

Art. 40 — Secretarii filialelor și subfilialelor sînt obligați să asigure încasarea regulată a cotizațiilor și să țină o evidență clară a lor, a operațiunilor financiare, pentru care vor prezenta cenzorilor filialei (subfilialei) sau Consiliului de conducere acte justificative.

Art. 41 — Folosirea fondurilor și administrarea patrimoniului Societății vor fi făcute în conformitate cu dispozițiile legale în vigoare.

CAPITOLUL VII

Dispoziții finale.

Art. 41 — S.S.F.C. are un personal științific și administrativ salariat, în funcție de necesități, condus de către Biroul Consiliului de conducere și mod direct de către secretarul general.

Art. 42 — În cazul dizolvării Societății, întreg patrimoniul său va reveni Ministerului Învățămîntului.

Art. 43 — Biroul Consiliului de conducere întocmește și aprobă regulamentul de funcționare a filialelor, de desfășurare a concursurilor de lucrări științifice pentru cadrele didactice etc.

Art. 44 — Statutul Societății se poate modifica sau completa de către Conferința pe țară a Societății la propunerea Consiliului de conducere, pe baza votului a cel puțin 2/3 din numărul delegaților perezenți.

DIN VIAŢA SOCIETĂŢII

Societatea de Ştiinţe Fizice şi Chimice organizează în perioada 27-28 Septembrie a.c, prin filiala Constanţa o consfătuire cu tema: *„Lucrări de laborator ce pot fi efectuate cu clasele XI şi XII, sau anii III şi IV ai şcolilor speciale"*.

Filiala Iaşi va organiza în zilele de 18-19 Octombrie a.c. un simpozion cu tema: *„Fizica şi chimia polimerilor"*.

Atît la consfătuire cît şi la simpozion, pentru asigurarea unui conţinut ştiinţific interesant, rugăm membrii Societăţii, cadre didactice din învăţămîntul de cultură generală şi superior, să participe cu referate sau scurte comunicări, dînd astfel posibilitatea unui bogat schimb de experienţă şi informare ştiinţifică într-un cadru lărgit de participanţi.

Profesorii care doresc să participe la una din acţiuni, cu referat sau comunicare, sînt rugaţi să informeze despre aceasta sediul central al Societăţii (str. Nuferilor nr. 23 Bucureşti) cu două săptămîni înainte de datele anunţate mai sus.

Cadrele didactice interesate în discuţiile ce se vor purta pe marginea acestor teme se pot adresa inspectoratelor şcolare şi filialelor judeţene pentru a-şi anunţa dorinţa de participare.

I. P. I. — c. 3611 43 459 Lei 3

SOCIETATEA DE ŞTIINŢE FIZICE ŞI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista
DE
FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL V

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

10

OCTOMBRIE 1969

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR, 23, SECTOR 7, BUCUREȘTI–46, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Dr. *S. Cosma*, Conf. I.P.C.D. Timișoara

Un nou compus oxigenat al fierului: feratul de fier $Fe(FeO_4)$ și o nouă metodă gravimetrică de dozare a fierului ca ferat de fier 361

Conf. dr. *H. Bednar*, Asist. *E. Voina*, Asist. *I. Lupu*, Șef lucrări *V. Bednar* — Brașov

Contribuții la studiul conductometric și refractometric al echilibrului dintre anionul tartric și ionul de crom 371

G. Ionescu și *D. Iordache*, Inst. Polit. București

Studiul polarizării luminii în optica electromagnetică 378

Rusenescu Stana, *Aczel Otto*, Univ. Timișoara

Tehnica experiențelor didactice de fizică (aspecte ale muncii cu studenții) 398

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D..Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Korner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul VI nr. 10 octombrie 1969

UN NOU COMPUS OXIGENAT AL FIERULUI: FERATUL DE FIER $Fe(FeO_4)$ ŞI O NOUĂ METODĂ GRAVIMETRICĂ DE DOZARE A FIERULUI CA FERAT DE FIER

Dr. *S. Cosma*
Conf. I.P.C.D. Timişoara

Acidul feric H_2FeO_4 şi anhidrida lui FeO_3 nu se cunosc. Sărurile corespunzătoare, feraţii, au fost sintetizate şi studiate de Fremy (1), Rose (2), Smith (3) etc., începînd din 1842.

Feraţii alcalini $M^I_2FeO_4$ de exemplu cel de potasiu, K_2FeO_4 (4), se obţine prin încălzirea piliturii de fier cu KNO_3 sau prin electroliza unei soluţii de KOH, folosind electrozi de fier (5). Se mai obţine, tratînd o suspensie de $Fe(OH)_3$ în soluţie de KOH, cu Br_2, sau tratînd Fe_2O_3 sau alt compus de fier cu Cl_2 sau Br_2, în prezenţa unui exces de alcalii (6, 7, 8, 9). Feraţii alcalini se mai obţin şi prin încălzirea unui amestec de Fe_2O_3 cu Na_2O_2 sau $NaNO_3$ şi Na_2CO_3 (10).

Feratul de litiu Li_2FeO_4, de rubidiu Rb_2FeO_4 şi cel de cesiu Cs_2FeO_4 se obţin de la feratul de stronţiu $SrFeO_4$, tratîndu-l cu sulfat, carbonat sau oxalat de litiu, respectiv de rubidiu sau cesiu (11). Feraţii alcalino-pămîntoşi $M^{II}FeO_4$ mai puţin solubili de cît cei alcalini, se obţin tratînd o soluţie de ferat alcalin cu o soluţie dintr-un compus alcalino-pămîntos (prin dublă descompunere). De exemplu $BaFeO_4 \cdot 2\,H_2O$, care este şi cel mai cunoscut, se obţine tratînd o soluţie de K_2FeO_4 cu o soluţie de $BaCl_2$, iar pe cel de stronţiu $SrFeO_4$, de la K_2FeO_4 şi $SrCl_2$.

De la $BaFeO_4 \cdot 2\,H_2O$, prin tratarea acestuia cu soluţii de azotaţi ai altor metale, se obţin feraţii acestor metale, sintetizaţi de Losana (12): $CuFeO_4$ (verde); Ag_2FeO_4 (negru); $ZnFeO_4$ (roşu); $Al_2(FeO_4)_3$, $Th(FeO_4)_2$; $CoFeO_4$ (violet-roşu); $NiFeO_4$ (gri). Feraţii de aluminiu şi thoriu sînt instabili în stare anhidră.

Feraţii Sr_2FeO_4 şi Ba_2FeO_4 au fost obţinuţi de Scholder (13). Cel de stronţiu a fost obţinut, încălzind $Sr(OH)_2$ cu $Sr_3[Fe(OH)_6]_2$ într-un curent de oxigen, la 500—800°C.

O proprietate importantă şi caracteristică a feraţilor este descompunerea lor, cînd sînt calcinaţi, conform ecuaţiei chimice:

(14, 15): $$2M^I_2FeO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + 2M_2O + 3\,O.$$

Rezultă întotdeauna oxid feric şi oxigen, care se degajă, precum şi oxidul alcalin. Feraţii alcalini reacţionează cu apa, rezultînd oxigen (16). Toţi acizii, inclusiv soluţia acidului carbonic, descompun feraţii, mai energic sau mai lent, în funcţie de natura şi diluţia acidului, la rece sau la cald (17). În consecinţă feraţii, în mediu acid, sînt oxidanţi puternici, comparabili cu $KMnO_4$ (17).

Din cele relatate mai sus rezultă că numărul feraţilor este relativ mic şi că pînă în prezent nu se cunosc aplicaţii importante ale acestora.

Din triada Fe, Co, Ni nu se cunosc decît feraţii de cobalt şi nichel $CoFeO_4$ şi $NiFeO_4$ (12). Nu se cunoaşte feratul de fier $Fe(FeO_4)$ sau mai restrîns Fe_2O_4. În cele ce urmează expunem cercetările proprii referitoare la obţinerea feratului de fier şi o aplicaţie a acestuia la dozarea gravimetrică a Fe-II şi Fe-III, ca Fe_2O_4.

Obţinerea feratului de fier.

Feratul de fier se obţine numai în cantităţi mici, aşa că trebuie repetată sinteza de cîteva ori pentru a colecta substanţă suficientă analizelor chimice şi pentru a studia proprietăţile fizico-cimice. Iată procedeul de a-l obţine : într-un pahar Berzelius de 100 ml se introduc 0,2 g sare Mohr $(NH_4)_2 \cdot Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Se dizolvă în 10 ml apă distilată caldă, în prealabil fiartă, se adaugă 10 ml soluţie NaOH 50%, agitîndu-se în continuu puternic cu o baghetă de sticlă. Se formează o suspensie albă-verzuie. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas şi se încălzeşte imediat pînă la fierbere. Se continuă fierberea 4—5 minute moderat. Se formează, începînd de la suprafaţa lichidului, o suspensie de culoare neagră ; se încetează fierberea şi se adaugă 20 ml apă distilată fierbinte, la început picătură cu picătură, agitîndu-se puternic cu bagheta, pentru a evita împroşcarea de lichid, cînd se introduce apa fierbinte în soluţia alcalină tot fierbinte. Se continuă fierberea încă 3—4 minute, după care se lasă să se răcească şi să se clarifice. Se filtrează printr-un creuzet filtrant A_2, A_3 sau B_2, folosind o instalaţie de filtrat la vid. Se spală precipitatul cu multă apă fierbinte, pînă ce apa de spălare nu mai conţine NaOH (se controlează cu un indicator). Se continuă spălarea cu alcool etilic, de 3—4 ori cu cîte 1 ml şi apoi cu eter etilic, de 3—4 ori cu cîte 1 ml. Se usucă precipitatul în creuzet încă 2—3 minute şi apoi în exicator, la trompa de vid. Substanţa se colectează într-o fiolă de sticlă, ce se închide etanş. Din datele analitice şi proprietăţile chimice se deduce formula moleculară a substanţei : $Fe(FeO_4)$, feratul de fier-II. Rezultatele analizelor sînt date în tabelul Nr. 1.

Tabelul nr. 1

Dozarea fierului şi a oxigenului (prin diferenţă) din $Fe(FeO_4)$:
a) ca Fe_2O_3, prin metoda clasică (18) ;
b) ca Fe_2O_3, prin calcinarea feratului de fier (19, 20) ;
c) ca fier elementar Fe prin reducere cu hidrogen (21).

Nr. crt.	s·g Fe_2O_4	p·g cîntărit	Fe% găsit	Fe% calculat	Diferenţa	O% găsit	O% calculat	Diferenţa
1-a	0,05105	0,04632	63,46	63,57	−0,11	36,54	36,43	+0,11
2-a	0,05560	0,05047	63,50	63,57	−0,07	36,50	36,43	+0,07
3-a	0,06105	0,05545	63,53	63,57	−0,04	36,47	36,43	+0,03
4-b	0,03325	0,03010	63,32	63,57	−0,25	36,68	36,43	+0,25
5-b	0,00025	0,05460	63,38	63,57	−0,19	36,62	36,43	+0,19
6-b	0,04855	0,04430	63,32	63,57	−0,25	36,68	36,43	+0,25
7-b	0,05730	0,05205	63,54	63,57	−0,03	36,46	36,43	+0,03
8-c	0,02585	0,01640	63,50	63,57	−0,07	36,50	36,43	+0,07

Descrierea proprietăților feratului de fier.

Substanța se prezintă, după mojarare, sub forma unei pulberi foarte fine, de culoare închisă, neagră-brună. Este practic absolut insolubilă în apă distilată la rece sau la cald, lipsită de bioxid de carbon. Într-adevăr, agitînd substanța cu apă rece sau caldă și filtrînd, după acidulare cu HCl, nu se mai identifică ionul Fe^{2+}, eventual Fe^{3+}, cu reactivii cei mai sensibili, 2-2' dipiridilul, respectiv, NH_4SCN. De asemenea este insolubilă în alcalii diluate sau concentrate, la cald sau la rece. Este greu solubilă în acizi diluați minerali sau organici, la rece, ceva mai mult la cald. Se dizolvă în acizi minerali concentrați la rece, iar la cald, complet. Se dizolvă ușor în apă regală — complet — la cald. Pulberea de ferat de fier este atrasă de un magnet. Prin calcinare, feratul de fier se descompune, proprietate comună tuturor feraților (22, 23), conform ecuației chimice:

$$2Fe_2O_4 \rightarrow 2Fe_2O_3 + O_2.$$

Pe această proprietate se bazează dozarea comodă a fierului din acest ferat și indirect cea a oixgenului (tabelul Nr. 1, analizele cu numerele de ordine 4-b—7-b). Oxidul de fier obținut este de culoare roșie-cărămizie și este atras de magnet ca și feratul din care a provenit. De altfel se cunosc cîteva forme de Fe_2O_3 cu însușiri magnetice (24, 25): modificația α-rombică, paramagnetică și modificația γ-cubică, feromagnetică.

Întrucît feratul de fier se descompune prin încălzire, nu este posibil să se obțină eventual alți ferați, prin reacții de dublu schimb, adică prin calcinarea feratului de fier cu alți compuși metalici. Încălzind feratul de fier în atmosferă de hidrogen la o temperatură sub 500°C, rezultă fier piroforic, ca și în cazul altor oxizi de fier. Încălzit însă la o temperatură mai ridicată, între 550—650°C, rezultă fier nepiroforic, proprietate valorificată pentru dozarea fierului din Fe_2O_4 în stare elementară (tabelul Nr. 1, analiza cu numărul de ordine 8-c).

Observații. Cît privește obținerea feratului de fier, în condițiile descrise mai sus, facem următoarele observații. În locul sării Mohr se poate folosi și un alt compus de Fe-II: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $FeCl_2$ etc., cu condiția ca în soluție să nu existe ioni Fe^{3+}, proveniți prin eventuala oxidare a Fe-II. În consecință se va cerceta eventual, prezența acestor ioni în soluția compusului folosit, cu un reactiv sensibil, NH_4SCN, de exemplu, în cazul căruia, cantitatea minimă decelată este de 0,25 μg (26). În caz pozitiv, ionii Fe^{3+}, se reduc la Fe^{2+} (vezi mai jos).

Revenind asupra aspectului chimic al formării feratului de fier, relatăm următoarele. Se știe că tratînd o soluție a unui compus de Fe-II cu soluție diluată de NaOH, în condițiile obișnuite, se formează $Fe(OH)_2$, care se oxidează treptat pînă la $Fe(OH)_3$ (27). Fenomenul este însă mai complex (28). În prezența unui exces de $Fe(OH)_2$ format inițial, acesta reacționează cu $Fe(OH)_3$, conducînd la un fero-ferat bazic:

$$Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 \rightarrow Fe\begin{matrix}(OH)_2\\(OFeOH)\end{matrix} + H_2O.$$

Acest compus intermediar, sub acțiunea excesului de oxigen provenit din aerul atmosferic, trece în $Fe(OH)_3$. Dacă accesul oxigenului este lent se formează însă un fero-ferat neutru — magnetită hidratată:

$$2Fe\begin{matrix}(OH)_2\\(OFeOH)\end{matrix} + 2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow 2Fe\begin{matrix}OFe(OH)_2\\OFe(OH)_2\end{matrix} + H_2O.$$

Oxidarea depinde de pH-ul soluției. La un pH mai mic decît 5,2 precipită $Fe(OH)_3$; la un pH mai mare ca 5,2 precipită fero-feratul bazic. După Bandisch (29) s-ar forma un peroxid intermediar FeO_2.

În cazul cînd se folosește o soluție de NaOH 50%, la fierbere, deci în mediu puternic alcalin, fenomenul chimic se desfășoară în alt sens. $Fe(OH)_2$ se dizolvă parțial în excesul de soluție alcalină, conducînd la tetra-hidroxo-feratul de sodiu solubil:

$$Fe(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Fe(OH)_4].$$

Acest tetra-hidroxo-ferat de sodiu a fost obținut de Scholder (30) în 1936, în stare cristalină — cristale albastre-verzui —, tratînd pulbere de fier cu soluție de NaOH 50%, la cald. Formarea feratului de fier s-ar desfășura după următoarele ecuații chimice, în condițiile precizate mai sus:

1) $Fe(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Fe(OH)_4]$

2) $Na_2[Fe(OH)_4] + Fe(OH)_2 \rightarrow Fe[Fe(OH)_4] + 2NaOH$

3) $Fe[Fe(OH)_4] + O_2$ (din aer) $\rightarrow Fe(FeO_4) + 2H_2O$.

În sprijinul interpretării acestui mod de formare a feratului de fier este observația amintită deja, că acesta se formează treptat, pe măsură ce se încălzește soluția alcalină de $Na_2[Fe(OH)_4]$ cu excesul de $Fe(OH)_2$, începînd de la suprafața lichidului, acolo unde este în contact direct cu oxigenul din aer, ca apoi — la fierbere — fenomenul să se producă în toată masa lichidului. Pe de altă parte, feratul de fier este puțin solubil în soluție diluată de acid acetic, la cald. În filtrat se identifică ionii Fe^{2+} și ionii Fe^{3+} cu 2-2'-dipiridilul, respectiv cu NH_4SCN. Fără îndoială că se produc următoarele reacții:

1) $2Fe(FeO_4) + 4CH_3COOH \rightarrow 2(CH_3COO)_2Fe + 2H_2FeO_4$

2) $2H_2FeO_4 \rightarrow 2H_2O + Fe_2O_3 + 3O$

3) $Fe_2O_3 + 6CH_3COOH \rightarrow 2(CH_3COO)_3Fe + 3H_2O$.

Reacția 1) reprezintă sursa de ioni Fe^{2+}, iar reacțiile 2) și 3), sursa de ioni Fe^{3+}. Tratînd însă feratul de fier cu acizi minerali chiar diluați, la cald, fierul bivalent este oxidat imediat la fier trivalent, așa că în filtrat se identifică numai ionii Fe^{3+} (17):

$$2Fe^{2+} + O + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O.$$

Am arătat mai sus că feratul de fier este insolubil în soluții alcaline la rece sau la cald, diluate sau concentrate; că de asemenea este insolubil în apă lipsită de CO_2, la rece sau la fierbere. Pe de altă parte, în condițiile descrise la sinteza lui, precipitarea este cantitativă. Aceste premise conduc la concluzia că fierul se poate doza gravimetric ca ferat de fier-$Fe(Fe_4O)$.

În cele ce urmează descriem o nouă metodă gravimetrică de dozare a fierului, Fe-II şi Fe-III, ca ferat de fier.

Tehnica dozării. Într-un pahar Berzelius de 100 ml se introduc s grame din compusul de Fe-II, cu un conţinut de 0,0128—0,0256 grame fier elementar, corespunzînd la 0,02—0,04 g Fe_2O_4 (p g). Se adaugă 10 ml apă distilată caldă, în prealabil fiartă, pentru a îndepărta oxigenul şi bioxidul de carbon, agitîndu-se paharul cu mîna pînă la dizolvarea substanţei. Se înţelege că soluţia nu trebuie să conţină ioni Fe^{3+}, care în cazul pozitiv, urmează a fi reduşi la ioni Fe^{2+} (vezi mai jos). Soluţia care conţine numai ioni Fe^{2+} poate fi neutră sau slab acidă. După dizolvare se adaugă imediat 10 ml soluţie de NaOH 50%, agitîndu-se paharul puternic cu mîna sau eventual se foloseşte o baghetă de sticlă. Se formează o suspensie albă-verzuie de $Fe(OH)_2$. Se lasă bagheta în pahar. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas şi se încălzeşte pînă la fierbere. Pe măsură ce se încălzeşte, se observă la suprafaţa lichidului că se formează o suspensie de culoare neagră. Se continuă fierberea circa 4—5 minute moderat, cînd suspensia se formează în toată masa lichidului. Se încetează încălzirea şi se adaugă 20 ml apă distilată fierbinte, la început picătură cu picătură, şi agitîndu-se în continuu paharul, pentru a evita împroşcarea de lichid. Se continuă fierberea încă circa 3 minute, fără să se mai agite, după care se răceşte şi se lasă să se limpezească circa 10 minute, cînd aproximativ tot feratul format sedimentează. Nu e nevoie să se aştepte perfecta clarificare a soluţiei, aceasta durînd un timp mai îndelungat, din cauza densităţii relativ mai mare a soluţiei, la volumul dat, circa 40 ml. Pe de altă parte gradul de dispersie a substanţei care precipită este suficient de mic, pentru a se permite imediat filtrarea. Se folosesc creuzete filtrante A_2, A_3 şi B_2 şi o instalaţie de filtrare la vid (trompă sau pompă de vid). Se aduce cantitativ mai întîi lichidul în creuzet — în prealabil cîntărit — şi apoi precipitatul, folosind o pisetă cu apă fierbinte. Se spală pereţii creuzetului şi precipitatul cu apă fierbinte, pînă ce în apa de spălare nu se mai identifică hidroxid de sodiu. În acest scop este suficient, dacă se umple creuzetul în mod succesiv de 5—6 ori cu apă fierbinte. Se continuă spălarea cu alcool etilic (98%) de 3—4 ori cu cîte 1 ml şi cu eter etilic tot de 3—4 ori cu cîte 1 ml. Se usucă precipitatul în creuzet, urmărind schimbarea nuanţei de la negru închis la negru deschis-brun. Se continuă uscarea în exicator, la trompa de vid încă circa 5 minute şi se cîntăreşte. Se repetă uscarea şi cîntărirea pînă la greutate constantă.

Procentele de fier Fe% se calculează conform formulei:

$$Fe\% = \frac{p}{s} f \cdot 100,$$

unde s = cantitatea de substanţă analizată, exprimată în grame;

p = cantitatea de Fe_2O_4, cîntărită, exprimată în grame;

f = valoarea raportului $\frac{2Fe}{Fe_2O_4} = \frac{111{,}70}{175{,}40} = 0{,}6357$;

$\log f = \bar{1}{,}80328$.

Metoda a fost încercată pe următoarele substanţe:

— $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, sare Mohr, combinaţie de Fe-II stabilă: analizele cu numerele de ordine 1—27, Tabelul Nr. 2;

— $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$, oxalatul de Fe-II, combinaţie de asemenea stabilă, insolubilă în apă, dar solubilă în soluţie de NaOH 50%, rezultînd

un precipitat aproape alb de $Fe(OH)_2$: analizele cu numerele de ordine 28—36 ;

— $FeSO_4 \cdot 6{,}5\ H_2O$, un sulfat de Fe-II, rezultat de la cel cu $7H_2O$, eflorescent (31) : analizele cu numerele de ordine 37—38. Pentru comparaţie, am dozat Fe din acelaş sulfat, oxidînd Fe^{2+} la Fe^{3+}, sub formă de Fe_2O_3 : analizele cu numerele de ordine 1—2 din tabelul Nr. 3.

În cazul cînd în soluţie se găsesc alături de ionii Fe^{2+}, şi ionii Fe^{3+} sau cînd se dozează Fe dintr-o combinaţie de Fe-III, se reduce Fe^{3+} la Fe^{2+}, după cum urmează : în soluţia care conţine Fe^{2+} şi Fe^{3+} sau numai Fe^{3+} — 10 ml — cu un conţinut de 0,0128—0,0256 g fier elementar, corespunzînd la 0,02—0,04 g Fe_2O_4, se introduce 1 ml HCl conc., agitîndu-se şi se încălzeşte pînă la fierbere. Se încetează apoi încălzirea şi se adaugă imediat picătură cu picătură, agitînd, 1 ml soluţie de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 10%, recent preparată. În cazul soluţiilor de combinaţii ferice, colorate mai mult sau mai puţin intens, în funcţie de concentraţie, acestea în urma reducerii ionilor Fe^{3+} la ioni Fe^{2+}, devin perfect incolore.

Soluţia de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ se obţine dizolvînd 10 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ solidă în 40 ml apă distilată şi 20 ml HCl conc. (d = 1,19) la cald. După răcire şi clarificare se aduce la 100 ml, adăugînd apă distilată. Se filtrează şi se păstrează într-o sticlă ce se închide etanş (32).

După efectuarea reducerii se procedează în continuare ca în cazul A, adică se adaugă 10 ml soluţie de NaOH 50% etc. Spălarea precipitatului însă, cu apă fierbinte se face pînă ce în apa de spălare nu se mai identifică nici ionul Cl^-.

Cantitatea de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ conţinută într-un mililitru de soluţie, adăugată pentru reducere este calculată astfel ca reducerea ionilor de Fe^{3+} la Fe^{2+} să fie cantitativă, excesul — de altfel mic — trece în stanit de sodiu, la adăugarea de NaOH, solubil. Clorura stanică, rezultată în urma oxidării celei stanoase, în prezenţa hidroxidului de sodiu în mare exces, trece în stanat, de asemenea solubil. Stanitul de sodiu $Na_2[Sn(OH)_4]$, despre care am amintit mai sus, în condiţiile dozării fierului din combinaţii ferice, nu suferă fenomenul de dismutaţie, în urma căruia ar rezulta staniu elementar, fapt care ar face metoda improprie. Într-adevăr efectuînd o probă în absenţa fierului, nu am constatat depunere de staniu elementar (33, 34).

Pentru verificarea metodei de dozare a Fe-III, în condiţiile amintite, s-au efectuat analize, folosind următoarele substanţe :

— $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$, alaunul feri-amoniacal, analizele cu numerele de ordine 39—41 ;

— sîrmă din fier pur (corde au piano), cîntărind 0,12290 g şi dizolvînd la cald, în HCl 1:1. S-a completat apoi cu apă distilată, într-un vas cotat, la 100 ml, rezultînd o soluţie cu un titlu exprimat în fier de 0,12290 : 100 g/ml. Fierul a trecut în soluţie ca $FeCl_2$ şi în parte ca $FeCl_3$. Am convertit titlul soluţiei în $FeCl_3$ anhidră şi am folosit 10 ml soluţie, corespunzînd la s = 0,03570 g $FeCl_3$, analiza cu numărul de ordine 42. În mod similar s-a procedat în cazul analizelor cu numerele de ordine 43—44, preparîndu-se o soluţie cu titlul exprimat în fier de 0,17140 g Fe la 100 ml soluţie. S-au folosit cîte 10 ml soluţie, corespunzînd la s = 0,04978 g $FeCl_3$. Pentru analiza cu numărul de ordine 45 s-a folosit o soluţie cu titlul exprimat în fier de 0,16630 g Fe la 100 ml soluţie. S-au folosit 10 ml soluţie, corespunzînd la 0,04830 g $FeCl_3$;

— Ferrum reductum cum hydrogenio (35), pulbere de fier obţinută prin reducere cu hidrogen, cu un conţinut în fier de 87,25%. S-au cîntărit

Tabelul Nr. 2: dozarea Fe *ca* $Fe(FeO_4)$

Nr. crt.	*sg* substanță analizată	*pg* $Fe(FeO_4)$ cîntărit	Fe% găsit	Fe% calculat	Diferența	Substanța analizată
1	0,16920	0,03855	14,48	14,24	+0,24	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$
2	0,20565	0,04680	14,47	14,24	+0,23	,,
3	0,12050	0,02750	14,51	14,24	+0,27	,,
4	0,16685	0,03810	14,52	14,24	+0,28	,,
5	0,24050	0,05480	14,48	14,24	+0,24	,,
6	0,17890	0,04105	14,58	14,24	+0,34	,,
7	0,17045	0,03895	14,53	14,24	+0,29	,,
8	0,18075	0,04135	14,55	14,24	+0,31	,,
9	0,13660	0,03060	14,24	14,24	0,00	,,
10	0,19515	0,04455	14,51	14,24	+0,27	,,
11	0,21960	0,04985	14,43	14,24	+0,19	,,
12	0,16280	0,03735	14,59	14,24	+0,35	,,
13	0,09930	0,02235	14,31	14,24	+0,07	,,
14	0,12765	0,02855	14,23	14,24	−0,01	,,
15	0,11090	0,02465	14,13	14,24	−0,11	,,
16	0,09880	0,02175	14,12	14,24	−0,12	,,
17	0,14460	0,03315	14,44	14,24	+0,20	,,
18	0,13755	0,03110	14,36	14,24	+0,12	,,
19	0,15030	0,03405	14,40	14,24	+0,16	,,
20	0,07990	0,01820	14,40	14,24	+0,16	,,
21	0,09830	0,02210	14,29	14,24	+0,05	,,
22	0,09600	0,02170	14,37	14,24	+0,13	,,
23	0,18560	0,04245	14,53	14,24	+0,29	,,
24	0,09130	0,02045	14,24	14,24	0,00	,,
25	0,11025	0,02510	14,47	14,24	+0,23	,,
26	0,17790	0,04020	14,37	14,24	+0,13	,,
27	0,10470	0,02400	14,57	14,24	+0,33	,,
28	0,09195	0,04465	30,87	31,06	−0,19	$Fe(C_2O_4) \cdot 2\,H_2O$
29	0,09620	0,04675	30,86	31,06	−0,20	,,

(*Tabelul 2* continuare)

Nr. crt.	s.g. substanță analizată	p.g. $Fe(FeO_4)$ cîntărit	Fe% găsit	Fe% calculat	Diferența	Substanța analizată
30	0,05240	0,02570	31,18	31,06	+0,12	,,
31	0,06355	0,03110	31,21	31,06	+0,15	,,
32	0,04475	0,02210	31,39	31,06	+0,33	,,
33	0,06455	0,03145	30,97	31,06	−0,09	,,
34	0,05220	0,02550	31,06	31,06	0,00	,,
35	0,09080	0,04490	31,44	31,06	+0,38	,,
36	0,04990	0,02445	31,15	31,06	+0,09	,,
37	0,07660	0,02500	20,75	20,76	−0,01	$FeSO_4 \cdot 6{,}5\ H_2O$ *
38	0,12430	0,04100	20,97	20,76	+0,21	,,
39	0,12250	0,02195	11,42	11,58	−0,16	$(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$
40	0,13045	0,02345	11,42	11,58	−0,16	,,
41	0,15130	0,02775	11,68	11,58	+0,10	,,
42	0,03570	0,01930	34,38	34,42	−0,04	$FeCl_3$ anhidră
43	0,04978	0,02700	34,48	34,42	+0,06	,,
44	0,04978	0,02665	34,29	34,42	−0,13	,,
45	0,04830	0,02605	34,29	34,42	−0,13	,,
46	0,04337	0,02625	38,47	38,41	+0,06	$FeCl_2$ anhidră *
47	0,04337	0,02625	38,47	38,41	+0,06	,,
48	0,18350	0,03645	12,63	12,74	−0,11	$(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 9\ H_2O$
49	0,13940	0,02760	12,59	12,74	−0,15	,,
50	0,28425	0,05640	12,61	12,74	−0,13	,,
51	0,02660	0,02925	69,91	69,94	−0,03	Fe_2O_3 p.a. după Brandt
52	0,02660	0,02930	70,03	69,94	+0,06	,,
53	0,02660	0,02930	70,03	69,94	+0,06	,,
54	0,04525	0,04995	70,18	69,94	+0,24	,,
55	0,03920	0,04325	70,14	69,94	+0,20	,,

Tabelul Nr. 3 : *dozarea* Fe *ca* Fe_2O_3 (18)

Nr. crt.	sg substanță analizată	pg Fe_2O_3 cîntărit	Fe% găsit	Fe% calculat	Diferența	Substanța analizată	Compară cu analizele
1	0,14165	0,04187	20,68	20,76	−0,08	$FeSO_4 \cdot 6{,}5\ H_2O$	37*−38*
2	0,11430	0,03407	20,85	20,76	+0,09	,,	,,
3	0,08672	0,04762	38,41	—	—	$FeCl_2$ anhidră	46*−47*
4	0,08672	0,04762	38,41	—	—	,,	,,

0,19105 g pulbere de fier și s-a dizolvat în HCl 1 : 1, la cald. S-a completat apoi la 100 ml cu apă distilată într-un vas cotat. Titlul teoretic al soluției, exprimat în Fe este de 0,19105 : 100 g/ml fier. S-au folosit 10 ml soluție, corespunzînd la $s = 0{,}04337$ g $FeCl_2$ anhidră. Soluția conținînd și o cantitate mică de ioni Fe^{3+}, rezultați prin oxidarea Fe^{2+}, în condițiile dizolvării, s-a procedat la reducerea acestora la ioni Fe^{2+} : analizele cu numerele de ordine 46—47. Pentru control s-a dozat fierul din aceeași soluție și prin metoda clasică, sub formă de Fe_2O_3, după ce s-a oxidat în prealabil tot Fe-II la Fe-III cu apă regală, la cald. S-au raportat procentele de fier la $FeCl_2$. S-au folosit 20 ml soluție, corespunzînd la $s = 0{,}08672$ g $FeCl_2$ anhidră, analizele cu numerele de ordine 3—4 din tabelul Nr. 3.

S-a dozat fierul dintr-un alaun feri-amoniacal, cu un conținut de Fe de 12,74%, derivînd de la alaunul normal, care este eflorescent (35) : $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$: analizele cu numerele de ordine 48—50.

În sfîrșit s-a dozat fierul din oxidul feric Fe_2O_3 : „Ferrum oxydatum nach Brandt pro analysi", analizele cu numerele de ordine 51—55. În acest scop, în cazul analizelor cu numerele de ordine 51—53, s-au folosit cîte 10 ml soluție de $FeCl_3$, obținută prin dizolvarea a 0,26600 g Fe_2O_3 în 5 ml soluție de HCl conc., la cald, pe baia de apă și completînd ulterior la 100 ml cu apă, folosind un vas cotat. La fiecare 10 ml soluție astfel obținută, corespund $s = 0{,}02660$ g Fe_2O_3. Pentru analizele cu numerele de ordine 54—55 s-au cîntărit cantități de Fe_2O_3, consemnate în Tabelul Nr. 2, coloana *sg*, dizolvîndu-se în cîte 2 ml HCl conc., pe baia de apă la cald și adăugîndu-se ulterior cîte 10 ml apă distilată.

Observații.

Examinînd rezultatele analizelor din Tabelul Nr. 2 se constată că metoda este suficient de exactă. Erorile semnalate sînt de categoria celor admise. Sursa de erori specifice metodei descrise poate fi, în cazul erorilor în plus, reținerea de către precipitat a unor cantități infime de NaOH, care nu se pot îndepărta în mod absolut prin spălare cu apă (36). De altfel se și observă că numărul erorilor în plus este precumpănitor. Erori în minus pot surveni, dacă în soluție există alături de ioni Fe^{2+} o cantitate infimă de ioni Fe^{3+}, care nu a fost decelată, și eventual să se fi procedat la reducere, cantitativ. În mediu puternic alcalin — soluție inițială de NaOH 50% — și la fierbere, ionii Fe^{3+} sînt complexați sub formă de FeO_3^{3-} (37) sau FeO_2^- (38), corespunzători compușilor Na_3FeO_3, respectiv $NaFeO_2$, solubili și incolori — feriții de sodiu. Acidulînd o probă din filtrat cu HCl, feritul generează ioni Fe^{3+}, care eventual se pot identifica analitic cu NH_4SCN.

Procedîndu-se conform indicațiilor pentru reducerea ionilor Fe^{3+}, astfel de erori sînt excluse.

Cantitatea de ioni Fe^{2+} din soluția de analizat trece cantitativ în Fe_2O_4, deoarece în caz contrar, în filtratul cules s-ar identifica ioni Fe^{3+}, proveniți prin oxidarea celor dintîi, ceea ce nu s-a constatat. Pentru eventualul control se recomandă a se folosi pentru acidulare, HCl lipsit de urme de fier. În caz contrar controlul ar fi inoperant. Se înțelege că nu are sens eventuala decelare a ionilor de Fe^{2+} în filtrat, date fiind condițiile de lucru.

Metoda este tot atît de exactă ca și aceea de dozare a fierului ca Fe_2O_3, deoarece, acidulînd o probă din filtrat cu HCl pentru a trece fierul

eventual din FeO_2^- sub formă de Fe^{3+}, şi încălzind, nu precipită $Fe(OH)_3$, cînd se tratează cu NH_4OH.

Metoda nu este compatibilă cu prezenţa în soluţie a oxidanţilor (halogen liber, NO_2); cu prezenţa ionilor care precipită cu NaOH hidroxizi insolubili: Cu^2, Ag^+, Au^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}.

Paharele Berzelius şi eventual baghetele folosite trebuie să fie bine spălate cu amestec cromic proaspăt pentru a evita aderarea precipitatului, fapt care ar conduce la erori grosiere.

Nu este recomandabil a se lua pentru analize cantităţi de substanţe mai mari decît cele indicate, deoarece filtrarea ar necesita mai mult timp şi eventual o reţinere mai sensibilă de electrolit.

Pentru filtrare se poate folosi şi „flaconul Cosma", care permite luarea probelor din filtrat chiar în timpul filtrării, fără a demonta instalaţia.

Metoda este expeditivă: instalaţie simplă de filtrare, reactivi dintre cei mai comuni (NaOH, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, HCl, alcool şi eter etilic). În circa o jumătate de oră se pot efectua 2 analize.

Nu se poate folosi KOH 50% în loc de NaOH 50%. Soluţia de NaOH 50% se poate prepara imediat, introducînd direct în sticla de reactiv, cantitatea de NaOH indicată şi apă distilată, astupînd cu dopul şi agitînd sub robinetul cu apă rece, pînă la dizolvarea hidroxidului.

Numărul relativ mare de analize a fost necesar şi pentru colectare de substanţă — ferat de fier — în scopul unor cercetări.

Concluzii.

1) Feratul de fier $Fe(FeO_4)$ este un compus oxigenat al fierului şi anume un oxid salin Fe_2O_4, ca şi Fe_3O_4 magnetita. Aceasta din urmă este considerată de unii cercetători ca un ferit de fier $Fe(FeO_2)_2$ (40), iar de alţii, ca un ferat de fier, $Fe_2(FeO_4)$ — un ferat feroferic $Fe^{2+}Fe^{3+}(FeO_4)$, (40, 41), explicîndu-se astfel conductibilitatea electrică a magnetitei.

2) Feratul de fier $Fe(FeO_4)$ prezintă însuşiri magnetice, fiind atras de un magnet. Este insolubil în apă şi soluţii alcaline şi se pretează la dozarea fierului sub această formă.

3) Dozarea fierului ca $Fe(FeO_4)$ reprezintă o nouă metodă gravimetrică, expeditivă şi suficient de exactă, permiţînd dozarea Fe-II şi Fe-III. Se poate impune în practica analitică.

BIBLIOGRAFIE

1. *Fremy*, C. R. 12; 33; 184; 1842.
2. *Rose*, Pogg. Ann. 59—515; 1843.
3. *Smith*, Phil. Mag. 3—23—217; 1843.
4. *Fremy*, Ann. Chim. Phys., 3—12—361; 1844.
5. *Poggendorf*, Pogg. Ann. 54—371; 1841.
6. *Fremy*, C. R. 14—442; 1842.
7. *Munz*, J. Prakt. Chim. 1—101—268; 1867.
8. *Bloxan*, Chem. News, 54—43; 1886.
9. *Moeser*, Arch. Pharm. 233—521; 1895.
10. *Blok*, Analiza chimică calitativă. E. T. 1955, pag. 206.
11. *Moeser*, Arch. Pharm. 233—251; 1895; J. Prakt. Chem. 2—56—425; 1897; Ber. 36, 11, 2290; 1903.
12. *Losana*, Gazz. Chim. Ital. 55—468; 1925.
13. *Remy*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, XI, Auflage, Band II, pag. 343, 1961.
14. *Fremy*, L. C. 1.
15. *Losana*, L. .C 12.
16. *Blok*, L. C. 10.

17. *Remy*, L. C. 13.
18. *Treadwell*, Manuel de Chimie analytique, tome II, Analyse quantitative, IV-ème edition pag. 87. 1934.
19. *Fremy*, L. C. 1.
20. *Losana*, L. C. 12.
21. *Ribot*, Ann. Chim. Phys., 3 serie, 30, pag. 188; 1850.
22. *Fremy*, L. C. 14.
23. *Losana*, L. C. 15.
24. *Riesenfeld*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, V et Auflage, pag. 575, 1950.
25. *Slavinski*, Porprietățile fizico-chimice ale metalelor, E. T., pag. 432, 1955. Trad. l. rusă.
26. *Banyai* și colab., Tabele de calcule chimice analitice, E. T., 1961.
27. *Deiss* und *Schikor*, Z. Anorg. Chemie, 172—32—35—38; 1928.
28. *Pascal*, Traite de Chimie minerale. Tome IX, pag. 745, 1933.
29. *Bandisch*, Ber. 52—42—1919; 14; 408—1921; 55; 2700—1922.
30. *Remy*, L. C. 13, pag. 332.
31. *Pascal*, Nouveau traite de Chimie minerale, tome XVIII, pag. 70; 1959.
32. *Bicov*, Analiza tehnică a mineralelor și metalelor, E. T., pag. 108, 1952.
33. *Ripan* și colab., Chimie analitică calitativă, E. T., pag. 187; 1957.
34. *Blok*, L. C. 10, pag. 360.
35. *Merk's Index*, Merk's Index, Vte Auflage, pag. 147, 1927.
36. *Treadwell*, L. C. 18, pag. 172.
37. *Riesenfeld*, L. C. 24, pag. 575.
38. *Remy*, L. C. 30.
39. *Cosma*, Studii și Cercetări de Chimie. Filiala Cluj, seria I, 3—4, anul II, pag. 137; 1956
40. *Remy*, L. C. 30.
41. *Riesenfeld*, L. C. 37.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL CONDUCTOMETRIC ȘI REFRACTOMETRIC AL ECHILIBRULUI DINTRE ANIONUL TARTRIC ȘI IONUL DE CROM

Colectiv: Conf. Dr. *H. Bednar* Asist. *E. Voina* Asist. *I. Lupu* Șef lucr. *V. Bednar*

Lucrarea de față se integrează într-un studiu mai larg asupra sistemelor: metale trivalente, oxiacizi organici, prin diferite metode fizico-chimice și a plecat de la faptul cunoscut de multă vreme că oxiacizii organici, împiedică precipitarea hidroxizilor metalelor trivalente la adaus de alcalii.

Datele din literatură referitoare la rapoartele de combinare oxiacid organic — metal trivalent, sînt însă foarte contradictorii, relevîndu-se de către diferiți cercetători rapoartele 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3, 3 : 2, etc. Astfel pentru tartrații de fier, Paira /1/ și Franke /2/ indică raportul de combinare 1 Fe : T^{2-} și 1 Fe : 3 T^{2-} pe cînd Grossmenn și Loeb /3/ semnalează raportul 1 Fe : 2 T^{2-} iar Bobtelsky și Jordan /4/ evidențiază raportul de 2 Fe : 3 T^{2-} și 3 Fe : 2 T^{2-}.

Pentru tartrații de crom, Baudran (5) semnalează existența unui acid tritartratocromic cu următoarea formulă:

$$H_3[Cr(C_4O_6H_4)_3]\cdot 3\,H_2O.$$

Mathieu /6/ obține sarea de potasiu a acidului respectiv: $Cr(T^{2-})_3K_3$ iar Koechlin /7/ și Malaguti (8) prepară un tartrat acid de crom corespunzător raportului 1 Cr : 3 TH^-.

Alţi cercetători /9/ indică însă existenţa tartratului neutru de crom Cr_2T_3 precum şi a unui tartrat bazic $CrO(C_4O_6H_4)$.

Studiul complecşilor de crom este îngreunat de hidroliza sărurilor de crom precum şi de stabilitatea deosebită a acvocomplecşilor /9/, avînd loc reacţiile:

$$[(Cr(H_2O)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + 2H_2O$$

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 + H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5(OH)]Cl_2 + HCl \text{ etc.}$$

Nu sînt excluse nici reacţiile de condensare cu formarea unor produşi polinucleari după Stiasny /10/:

$$2[Cr(H_2O)_4]^{3+} + 2\,OH^- \rightleftharpoons [(H_2O)_4Cr \begin{matrix} \diagup OH \diagdown \\ \diagdown OH \diagup \end{matrix} Cr(H_2O)_4]^{4+} + 4H_2O.$$

Tot Stiasny a observat că sărurile de crom mai ales cele bazice devin mai acide la încălzire. El presupune schema:

$$[(H_2O)_4Cr \begin{matrix} \diagup OH \diagdown \\ \diagdown OH \diagup \end{matrix} Cr(H_2O)_4] \rightleftharpoons [(H_2O)_4Cr \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} Cr(H_2O)_4] + 2H^+.$$

Măsurătorile conductometrice şi refractometrice au fost deseori utilizate în studiul combinaţiilor complexe.

În cazul particular al echilibrului dintre metalele trivalente şi oxiacizii organici trebuiesc amintite lucrările lui I. Cădariu şi T. Goina /11/ care au urmărit conductometric interacţiunea dintre anionul tartric şi ionul de aluminiu, arătînd că se înregistrează un spor de conductibilitate la deficit de oxianion pe care îl explică prin eliberarea unui proton de la o grupare alcoolică.

În prezenţa unui exces de oxianion apare un minim de conductibilitate care s-ar datora retrogradării disocierii anionului tartric. În mediu alcalin autorii indică formarea ionului de aluminat $[Al(OH)_4]^-$ în care grupările hidroxilice sînt parţial sau total substituite cu radicali tartrici. Autorii citaţi instituie totodată o nouă metodă de lucru cu soluţii izoconductibile, care a fost verificată de noi şi utilizată într-o lucrare anterioară (12) consacrată studiului tartraţilor de fier.

În ceea ce priveşte metoda refractometrică, am arătat în lucrările noastre anterioare /13, 14, 15, 16/ limitele şi modurile ei de aplicare instituind totodată o metodă de lucru originală cu soluţii izorefractabile.

Aceste două metode de analiză la proprietatea fizico-chimică constantă, permit determinarea directă din curbele care redau proprietatea fizico-chimică în funcţie de compoziţie, a proceselor care au loc în soluţie.

Partea experimentală

a. *Determinări conductometrice*

Măsurătorile de conductivitate s-au efectuat cu ajutorul unui montaj în punte, cu generator de ton electronic (frecvenţă de 1000 Hz) prevăzut cu un transformator de adaptare a impedanţei. Eroarea maximă nu a depăşit $\pm 0{,}5\%$ din valoarea rezistenţelor măsurate. Temperatura s-a menţinut constantă la 20° $\pm 0{,}02$°C cu ajutorul unui ultratermostat Hőppler. Pentru măsurători s-a utilizat o celulă de imersie (cu electrozi

de platină) cu o capacitate de 0,44 cm^{-1} alegîndu-se concentraţiile soluţiilor astfel încît ordinul de mărime al rezistenţelor măsurate să fie 10^2.

S-au studiat următoarele sisteme:

1 $C_4O_6H_6 - Cr^{3+}$

2 $C_4O_6H_4^{2-} - Cr^{3+}$

3 $(3\ C_4O_6H_6 + 1\ Cr^{3+}) - OH^-$

4 $(4\ C_4O_6H_6 + 1\ Cr^{3+}) - OH^-$.

Sistemul 1

Caracteristicile soluţiilor iniţiale sînt redate în tabelul nr. 1.

Tabelul 1

Soluţii iniţiale	Conc. în moli/l	Rezist. în Ω	Conductib. în Ω^{-1}
$C_4O_3H_3$	0,029	263	$380 \cdot 10^{-5}$
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$	0,0076	260	$389 \cdot 10^{-5}$

Din figura 1, curba a, se poate vedea că nu apar abateri de la aditivitate, reacţia dintre acidul tartric şi ionul de Cr^{3+} fiind foarte lentă. De aceea s-a procedat la o încălzire a tuturor amestecurilor la 90°C timp de o oră, executîndu-se determinările după răcirea la 20°C. Din curba b, se poate vedea că apare un maxim destul de pronunţat în vecinătatea raportului molar 1 TH_2 : 1 Cr.

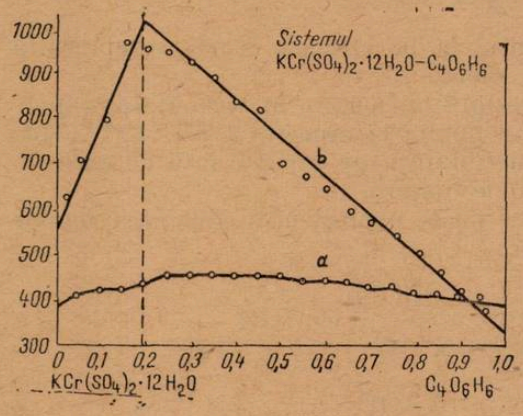


Fig. 1

Totodată se constată că soluţiile iniţiale nu mai sînt izoconductibile, soluţia de crom păstrează şi după răcire o conductibilitate mărită. Creşterea de conductibilitate precum şi maximul de conductibilitate s-ar putea explica prin următoarele scheme de reacţie:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

$$[Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + C_4O_6H_6 \rightleftharpoons \begin{matrix} COOH \\ | \\ HC-O-Cr-OH^+ \\ | \\ HC-OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H^+ + 5\ H_2O$$

Sistemul 2

Caracteristicile soluţiilor iniţiale sînt redate în tabelul 2.

Tabelul nr. 2

Soluţii iniţiale	Conc. în moli/l	Rezistenţă	Conductib.
$C_4O_6H_4^{2-}$	0,0144	219	$523 \cdot 10^{-5}$
Cr^{3+}	0,010	218	$524 \cdot 10^{-5}$

Din fig. 2 curba a, se poate vedea din nou că nu apar după amestecare abateri concludente de la aditivitate. După încălzire timp de o oră la

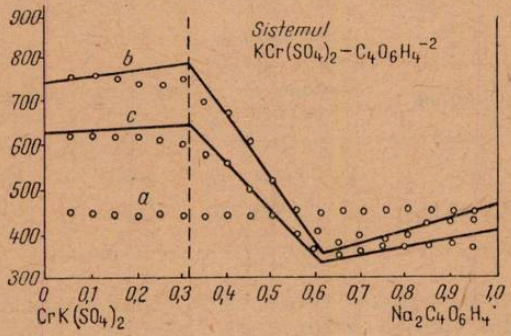


Fig. 2

90°C şi răcire la 20°C se obţin rezultatele din curba b. Curba c reprezintă rezultatele după 72 de ore de la răcire.

Se vede că, curbele b şi c prezintă un maxim în vecinătatea raportului molar de 0,6 T^{2-} : 1 Cr^{3+} şi un minim la raportul 2 T^{2-} : Cr^{3+}. Totodată se observă o scădere a conductibilităţii pe curba c faţă de curba b (conductibilitatea sistemului scade cu timpul).

Maximul de conductibilitate se poate explica prin eliberarea ionilor de hidrogen de la funcţia alcoolică :

$$C_4O_6H_4^{2-} + Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons \begin{array}{l} COO \\ | \\ HC-O \\ | \\ HC-OH \\ | \\ COOH \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{l} Cr-OH \\ \\ \\ \\ \end{array} + H^+$$

Scăderea de conductibilitate înregistrată la exces de anion se explică prin formare de acid tartric puţin disociat şi de acid cromotartric (trecut în literatură ca sare bazică $C_4O_6H_4CrOH$).

$$3C_4O_6H_4^{2-} + 2Cr^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2C_4O_6H_4CrOH + C_4O_6H_6$$

$$2\,C_4O_6H_4^{2-} + Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons C_4O_6H_4CrOH + C_4O_6H_5^- \cdot$$

Creşterea ulterioară de conductibilitate se poate explica prin formarea sării de indiu a acidului cromotartric :

$$3C_4O_6H_4^{2-} + Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [C_4O_6H_6CrOH]^- + 2\,C_4O_6H_5^-$$

Aceste scheme de reacţie arată că nu există concordanţă între stoechiometria de reacţie şi cea de combinare.

Sistemul 3 şi 4

În aceste sisteme s-a urmărit neutralizarea sistemului 1 cu hidroxid de sodiu, cu scopul de a surprinde cantitativ sporul de conductibilitate. S-au executat două serii de amestecuri izoconductibile

$$/n\ C_4O_6H_6 - Cr^{3+}/ : OH^- \text{ unde } n = 3 \text{ şi } n = 4.$$

Datele caracteristice soluţiilor iniţiale sînt trecute în tabelul 3—4.

Tabelul nr. 3

Soluţii iniţiale	Conc. în moli/l	Rezistenţa	Conductib.
$C_4O_6H_6 + Cr^{3+}$	0,015+0,005	251	$398 \cdot 10^{-5}$
OH^-	0,0111	250	$400 \cdot 10^{-5}$

Tabelul nr. 4

Soluţii iniţiale	Conc. în moli/l	Rezistenţa	Conductib.
$C_4O_6H_6 + Cr^{3+}$	0,02+0,005	194	$517 \cdot 10^{-5}$
OH^-	0,0126	198	$505 \cdot 10^{-5}$

Din figurile 3 şi 4 se vede că ambele reprezintă un minim care corespunde la $4\ OH^- : 1\ Cr^{3+}$, ceea ce denotă că se pun în libertate 4 ioni de hidrogen titrabili cu bază, indiferent de excesul de anion tartric. Acest

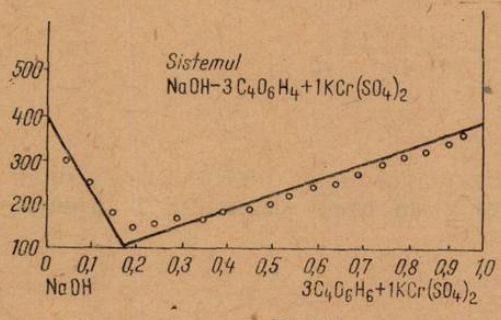


Fig. 3

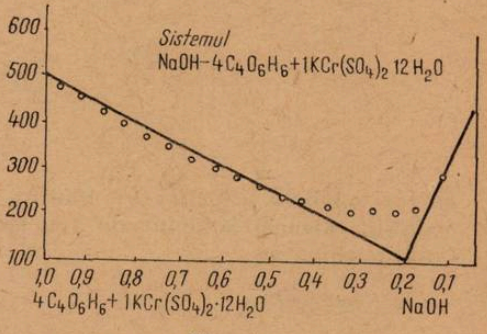


Fig. 4

rezultat pledează pentru formarea unor compuşi de forma $[Cr(OH)_4]^-$ în care grupele OH sînt înlocuite parţial sau total cu radicali tartrici (în funcţie de concentraţia lor).

b. *Determinări refractometrice*

Măsurătorile refractometrice s-au executat cu ajutorul unui refractometru Zeiss de tip Abbe. Eroarea maximă de lucru nu a depăşit $\pm 1.10^{-4}$ din valoarea indicelui de refracţie măsurat.

Temperatura a fost menținută constantă cu ajutorul unui ultratermostat Vobbser la $20 \pm 0{,}02°C$. Determinările s-au executat efectuînd amestecuri continue cu soluții izorefractibile. S-a lucrat la concentrații relativ mari, pentru a obține variații sesizabile ale indicelui de refracție.

S-au studiat următoarele sisteme:

1 $C_4O_6H_6 - Cr^{3+}$ (acid tartric — crom)

2 $C_4O_6H_4^{2-} - Cr^{3+}$ (tartrat — crom)

Sistemul 1

Datele caracteristice soluțiilor inițiale sînt trecute în tabelul nr. 5.

Tabelul nr. 5

Soluții inițiale	Conc. în moli/l	Indic. refrac.
$C_4O_6H_6$	1,42	1,3574
Cr^{3+}	1,00	1,3574

Din figura 5, se vede că imediat după amestecare, soluțiile nu indică o abatere sesizabilă a indicelui de refracție. Prin încălzire și

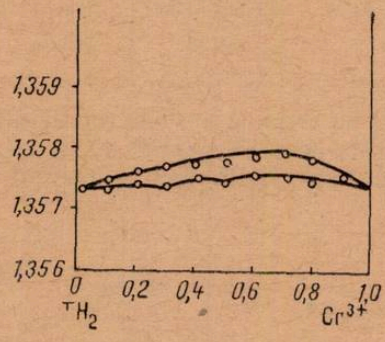


Fig. 5

răcire, curbele prezintă un maxim la raportul molar $1\ TH_2 : 1\ Cr^{3+}$, fiind valabilă aceiași schemă de reacție ca și în cazul sistemului 1 urmărit conductometric.

Sistemul2

Datele caracteristice soluțiilor inițiale sînt trecute în tabelul nr. 6.

Tabelul 6

Soluții inițiale	Conc. în moli/l	Ind. refrac. *n*
$C_4O_6H_4^{2-}$	0,93	1,3574
Cr^{3+}	1,00	1,3574

Din figura 6, în care sînt reprezentate abaterile de la aditivitate ale indicelui de refracţie, se vede pe curbă că apare în amestecuri după 4 zile un minim în preajma raportului $2\,T^{2-} : 1\,Cr^{3+}$ care se menţine

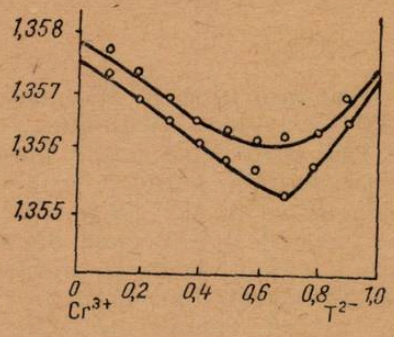


Fig. 6

cu timpul. Prin încălzirea soluţiilor la 90°C şi răcirea lor se diminuează minimul fără să se schimbe alura curbei.

Acest raport de combinare corespunde cu cel obţinut pe cale conductometrică (pentru minimul de conductibilitate) care indică formarea acidului cromotartric şi a bitartratului de sodiu.

Concluzii

1. Pe baza măsurătorilor conductometrice şi refractometrice efectuate, se poate desprinde faptul că ionul de crom se comportă faţă de anionul tartric analog cu celelalte metale trivalente: aluminiul, fierul şi indiul.

2. Faţă de celelalte metale trivalente iese în evidenţă stabilitatea deosebită a acvocomplecşilor cromului precum şi tendinţa sa de hidroliză.

3. S-a pus în evidenţă faptul că interacţiunea dintre ionul de crom şi anionul tatric, este însoţită de o eliberare de ion de hidrogen (care în cazul nostru se evidenţiază printr-un spor de conductibilitate, respectiv printr-o creştere a indicelui de refracţie).

4. În mediul alcalin pare probabilă formarea unor cromiţi în care grupările OH sînt parţial sau total substituite cu grupări OR.

BIBLIOGRAFIE

1. *Paira A.*: B. dtsch. chem. Ges. *47* 1773 (1914).
2. *Franke W.*: Liebigs Ann. Chem. *475* 37 (1929); *486* 242 (1931).
3. *Grossmann H., Loeb A.*: Z. physik. Chem. *72* 102 (1910).
4. *Bobtelsky M., Jordan J.*: J. Am. Chem. Soc. *67* 1824 (1945).
5. *Baudran*: Ann. Chimie et Physique *19* 568 (1900).
6. *Mathieu J. P.*: Bull. Soc. Chim. F. *53* 426 (1933).
7. *Koechlin*: Bull. Scient. mathem. 132 (*1828*).
8. *Malaguti.*: C.R.h. S.A.S. *16* 456 (1843).
9. *Pascal P.*: Nouveaux traite de chimie minerale, tom. XIV Ed. Masson et Cie. Paris 1959.
10. *Stiasny*: Gerberei chemie, Dresden 1931.
11. *Cădariu I., T. Goina*: Stud. Univ. Babeş-Bolyai *2*, 15 (1962).
12. *Bednar H., Bednar V., Lupu I., Suteu E.*: sub tipar Revue Roum. de chimie.
13. *Cădariu I., Bednar H.*: Stud. Univ. Babeş-Bolyai *2* 7 (1959).
14. *Bednar H.*: Revista de chimie *14* 403 (1963).
15. *Bednar H.*: (sub tipar) bulet. fac. I. L. *2* 219 (1966).
16. *Bednar H., Bednar V., Manu I.*: sub tipar Rev. Fiz.-Chim. seria A.

STUDIUL POLARIZĂRII LUMINII ÎN OPTICA ELECTROMAGNETICĂ

de *G. Ionescu* şi *D. Iordache*

I. P. Gh. Gheorghiu Dej. — Bucureşti

1°. *Introducere*

Într-o lucrare precedentă a Prof. N. Bărbulescu (Revista de Fizică şi chimie nr. 10, an. III, oct. 1966), intitulată „Introducere în studiul luminii polarizate", se face propunerea, foarte judicios gîndită, de a se expune studiul polarizaţiei luminii, pornind de la teoria refracţiei şi reflexiei undelor electromagnetice (şi deci şi a celor luminoase); se face în felul acesta legătura cu legile lui Maxwell din electromagnetism, iar fenomenul de polarizaţie a luminii poate fi prevăzut ca o consecinţă a teoriei. Citãm cuvintele Tov. Prof. Bărbulescu:

În mod obişnuit, studiul luminii polarizate începe cu descrierea experienţelor de polarizare liniară prin reflexie, folosind un unghi de incidenţă brewsteriană. Apoi, mult mai tîrziu se expune teoria reflecţiei şi refracţiei luminii naturale la suprafaţa de separaţie a doi dielectrici. (Din păcate, mulţi autori se limitează numai la reflecţia şi refracţia luminii polarizate liniar, ceea ce este cu mult mai simplu).

În metoda pe care o preconizăm, studiul luminii polarizate trebuie expus invers: să se înceapă cu teoria electromagnetică a reflecţiei şi refracţiei luminii naturale, după care să urmeze descrierea sumară a experienţelor prin care se obţine şi se analizează lumina polarizată liniar. Astfel, aceste experienţe apar ca verificarea unor rezultate teoretice, ceea ce constituie un exemplu excelent de previziune ştiinţifică.

Autorii se declară întru totul de acord cu această părere, iar lucrarea de faţă reprezintă modul în care ei propun să se prezinte fenomenele de polarizaţie a luminii.

În cele ce urmează, propunem deci o metodă de expunere care porneşte tot de la noţiunile de electromagnetism. Subliniem ideea că lumina este o undă de origine electromagnetică aducînd argumentele necesare şi prezentînd unele experienţe considerate de autori ca fiind mai importante. Folosind apoi ecuaţiile lui Maxwell se deduc teoremele de trecere, după care, prin aplicarea acestora, se obţin coeficienţii de transmisie şi de reflexie calculaţi de Fresnel. Se face apoi legătura cu datele experimentale (experienţa lui Malus, dispozitivul pentru polarizare prin refracţie al lui Stoletov, etc.), subliniindu-se ideea că în acest domeniu, se pot anticipa pe cale teoretică rezultatele experimentale, mergînd pînă la previziunea lor.

Ecuaţia undei plane

Această ecuaţie permite să determinăm elongaţia la momentul t a unui punct pus în oscilaţie de o undă plană, unde timpul se măsoară din momentul în care un punct anumit — căruia îi putem da denumirea de punct cronometric, are faza nulă.

Foarte mulţi autori scriu această ecuaţie sub forma:

$$S = a \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{l}{\lambda} \right)$$

simbolurile avînd semnificaţiile cunoscute.

Alți autori reprezintă această ecuație sub o formă mai simplă:

$$S = a \cos (\omega t - kl) \qquad (1)$$

în care $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ este *numărul circular de undă*, adică numărul de unde cuprins în 2π unități de lungime. Este forma pe care o vom folosi.

Ecuația (1) convine atunci cînd unda plană a ajuns în punctul considerat, după ce a trecut mai întîi prin punctul cronometric. Dar în expunerea teoriei electromagnetice a luminii vom avea nevoie și de ecuația undei plane într-un punct prin care trece unda, mai înainte de a ajunge în punctul cronometric. Vom trata aici numai acest caz din urmă, mai puțin întîlnit în cărțile de fizică generală.

Să considerăm mișcarea oscilatorie armonică a punctului prin care a trecut unda plană:

$$S = a \cos \omega t' \qquad (2)$$

unde timpul t' este socotit din momentul începerii acestei oscilații.

Presupunem că unda plană se propagă de la acest punct pînă la punctul cronometric într-un interval de timp ϑ, egal cu un număr întreg de perioade $\vartheta = nT = \frac{l}{v}$, în care l este distanța străbătută de undă în timpul ϑ, cu viteza v.

Presupunem, de asemenea, că după un interval de timp t de la începerea oscilației punctului cronometric, faza acestei mișcări este identică cu a punctului considerat, la momentul t.

2°. *Lumina ca fenomen ondulatoriu. Istoric.*

a) Conceptul de rază de lumină a fost folosit încă din antichitate, dar optica geometrică este fondată abia în Evul Mediu. Snelius (1626) și Descartes (1632) descoperă, folosind acest concept, legile reflexiei și refracției luminii. Optica geometrică a căpătat însă o bază teoretică solidă abia prin principiul lui Fermat (1665), care afirmă că traiectoria după care se propagă lumina între două puncte este aceea pentru care drumul optic (sau timpul necesar propagării) într-un mediu oarecare, între două puncte date, este un extremum, adică are o valoare maximă, minimă sau constantă. Aplicînd acest principiu se pot deduce, ca teoreme, legile care guvernează atît refracția cît și reflecția luminii.

Tot în secolul al XVII-lea — s-a pus pentru prima oară problema naturii luminii, una din cele mai dificile probleme ale fizicii. Au apărut atunci două concepții:

a. Concepția (ipoteza) după care lumina ar fi constituită din corpusculi de substanță (concepția a existat și în antichitate, dar Newton o reformulează în mod independent, către finele secolului al XVII-lea). După Newton, lumina constă dintr-un flux de particule extrem de mici în mișcare, ale căror traiectorii coincid cu direcția razelor de lumină. După Newton, reflexia luminii se face ca și reflexia unor bile elastice care ciocnesc un perete, iar refracția s-ar datori atracției acestor bile de către mediul refringent.

b. Concepția ondulatorie (Christian Huygens, 1690), pornește de la analogia dintre fenomenele optice și cele acustice, care prezintă și ele fenomene de reflexie și refracție. În concepția lui Huygens, lumina este

considerată ca o undă, analogă cu o undă elastică ce se propagă într-un mediu universal prezent, avînd proprietăţi destul de curioase, numit „eter", fără a adînci conţinutul noţiunii de undă luminoasă.

Lucrările lui Young (1801) şi Fresnel (1819) privind fenomenele de interferenţă şi difracţie a luminii, par să rezolve problema naturii luminii în favoarea teoriei ondulatorii. După Fresnel, undele luminoase sînt unde elastice transversale ce se propagă prin mediul numit eter. Această concepţie a permis explicarea fenomenelor de interferenţă, difracţie şi polarizare a luminii, pe care teoriile geometrice nu le puteau explica.

c. Abia în 1867 Maxwell emite ipoteza că lumina este de fapt constituită din unde electromagnetice (de exemplu pentru spectrul vizibil, avînd lungimile de undă cuprinse între 3800 Å (violet) şi 7600 Å (roşu).

Concepţia naturii electromagnetice a luminii a permis nu numai explicarea fenomenelor cunoscute pînă atunci, ci şi prevederea unor fenomene noi de interacţiune între lumină şi cîmpurile electromagnetice, cum ar fi efectul Zeeman, efectul Stark, etc. Aceste fenomene de interacţiune dintre lumină şi cîmpurile electromagnetice pot fi clasificate astfel:

— despicarea liniilor spectrale în cîmp magnetic (efect Zeeman);

— despicarea liniilor spectrale în cîmp electric (efect Stark);

— rotirea planului de polarizare al unei unde luminoase care trece printr-un cîmp magnetic (efect Faraday);

— apariţia birefrigerenţei în cîmp electric (refracţiei duble, în care în loc de o rază refractată apar două raze refractate (efectul Kerr);

— apariţia birefrigerenţei în cîmp magnetic (descoperită de Cotton şi Mouton), etc. Cu acestea, natura ondulatorie — electromagnetică a luminii era dovedită.

d. Spre sfîrşitul secolului al XIX-lea şi începutul secolului al XX-lea, o serie de fenomene nou descoperite (efectul fotoelectric, efectul Compton, fenomenul formării de perechi electron-pozitron, etc.) au ridicat din nou problema naturii luminii, deoarece toate aceste fenomene nu puteau fi explicate cu ajutorul teoriei ondulatorii, dar puteau fi explicate cu ajutorul teoriei corpusculare a luminii. Se ajunsese la un impas, mărit încă de faptul că teoria epocii nu era în stare să explice distribuţia energetică a radiaţiei emise de corpul negru.

e. Abia teoria cuantelor de lumină, introduse în fizică de M. Planck şi dezvoltată de N. Bohr, L. de Broglie şi A. Einstein, a permis explicarea caracterului dublu, corpuscular-ondulatoriu al naturii luminii.

3°. *Natura electromagnetică a undelor luminoase*

este dovedită în mod incontestabil de următoarele constatări (fapte) experimentale:

1. Identitatea de comportare în fenomenele de reflexie, refracţie, interferenţă, difracţie şi polarizaţie, dintre undele luminoase şi undele electromagnetice.

2. Identitatea vitezei de propagare a luminii cu viteza de propagare a undelor electromagnetice.

3. Continuitatea spectrului radiaţiilor electromagnetice, în care, după frecvenţele (lungimile de undă) corespunzătoare radiaţiilor infraroşii (după cele roşii, luminoase), urmează undele hertziene (electromagnetice).

4. Verificarea concluziilor teoriei electromagnetice a luminii în toate experienţele de optică.

Rămîne de stabilit însă, care din vectorii cîmpului electromagnetic (electric sau magnetic) corespunde vectorului luminos. Această problemă este rezolvată prin *experienţa lui Wiener.*

Conform teoriei electromagnetice, vectorul electric al unei unde care se reflectă la suprafaţa de separare a două medii, se reflectă cu schimbare de fază, adică are un nod pe suprafaţa de reflexie, pe cînd vectorul magnetic are un ventru.

Unda reflectată poate interfera cu cea incidentă; cele două unde fiind coerente dau naştere unor unde luminoase staţionare; punerea în evidenţă a acestor unde este însă foarte dificilă din cauza distanţei foarte mici dintre noduri şi ventre. Wiener a pus în evidenţă aceste unde staţionare astfel: un fascicol paralel de unde luminoase produce unde staţionare prin reflexie pe o oglindă metalică plană M, aşezată paralel cu planul de oscilaţie al undelor U. Lama L, din sticlă transparentă, este acoperită cu un strat fin de emulsie fotografică şi este aşezată sub un unghi φ faţă de suprafaţa oglinzii. În felul acesta, maximele de impresionare ale filmului se află la distanţe suficient de mari pe film, pentru a putea fi observate. Apariţia acestor maxime, şi a figurilor de interferenţă, ne arată (fig. 1 a) că vectorul luminos este paralel cu suprafaţa oglinzii, deci perpendicular pe planul de incidenţă (care conţine unda incidentă şi unda la suprafaţă) întrucît în cazul contrar, adică al unor unde longitudinale, nu s-ar putea produce unde luminoase staţionare (v. fig. 1 b), vectorii electrici nefiind paraleli.

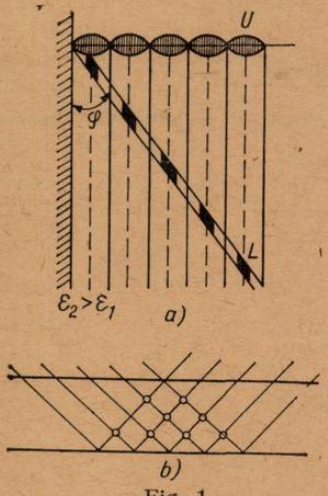


Fig. 1

Vom numi *plan de vibraţie*, planul care conţine vectorul cîmp electric şi versorul direcţiei de propagare; *planul de incidenţă* este planul care conţine normala la suprafaţă şi raza de lumină incidentă, rază pe care este perpendicular vectorul cîmp electric, unda luminoasă

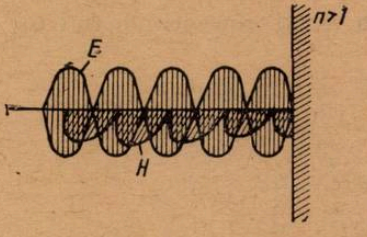


Fig. 2

fiind o undă transversală. Planul perpendicular pe cel de vibraţie, care conţine direcţia de propagare şi vectorul cîmp magnteic este numit la rîndul său *plan de polarizaţie.* Definiţiile se referă evident la undele plan-polarizate.

Dacă folosim noţiunea de undă electromagnetică, atunci vom introduce vectorii cîmp electric $\vec{E}$ şi cîmp magnetic $\vec{H}$, pentru a defini unda respectivă. În acest caz planele sînt cele din fig. 2.

3. Transversalitatea undelor luminoase poate fi însă dovedită şi pe cale teoretică. Pentru aceasta, va trebui însă să ne ocupăm mai întîi

de propagarea undelor electromagnetice (sau luminoase), printr-un mediu material.

Întrucît interacţiunea dintre fotonii din care este constituită unda electromagnetică şi cîmpurile cuantice ale ionilor şi electronilor, respectiv a momentelor lor magnetice este deosebit de complexă, vom folosi o tratare fenomenologică, la nivel microscopic, utilizînd cele două mărimi electromagnetice de stare în vid :

— intensitatea cîmpului electric $\vec{E}$, şi

— intensitatea cîmpului magnetic $\vec{H}$

precum, şi cele două mărimi electrice vectoriale care caracterizează starea cîmpului în substanţă :

— inducţia electrică $\vec{D}$

— inducţia magnetică $\vec{B}$.

Mediul care intervine în propagare, poate fi caracterizat prin mărimile permitivitate dielectrică ε şi permeabilitate magnetică μ, legînd mărimile inducţie şi cîmp prin relaţiile :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \text{ şi } \vec{B} = \mu \vec{H},$$

unde ε şi μ pot fi mărimi tensoriale pentru mediile anizotrope.

4. *Propagarea undelor electromagnetice într-un mediu liniar, omogen şi izotrop, dielectric (lipsit de curenţi de conducţie) şi fără distribuţie de sarcini.*

Legile lui Maxwell în forma lor generală se scriu :

$\nabla \times \vec{H} = \dot{\vec{D}} + \vec{J}$ (legea circuitului magnetic)

$\nabla \times \vec{E} = -\dot{\vec{B}}$ (legea circuitului electric sau a inducţiei electromagnetice)

$\nabla \vec{D} = \rho$ (legea fluxului electric)

$\nabla \vec{B} = 0$ (legea fluxului magnetic).

care în cazul ales de noi devin :

$$\nabla \times \vec{H} = \dot{\vec{D}} = \varepsilon \dot{\vec{E}}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu \dot{\vec{H}}$$

$$\nabla \vec{D} = 0$$

$$\nabla \vec{B} = 0.$$

De aici :

$$\ddot{\vec{E}} = \frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \vec{H}) = \nabla \times \dot{\vec{H}} = -\frac{1}{\mu} \nabla \times (\nabla \times \dot{\vec{E}}) =$$

$$= -\frac{1}{\mu}[\text{grad } \underbrace{(\text{div } E)}_{=0} - \nabla^2 E] = \frac{1}{\mu} \nabla^2 \vec{E}.$$

Rezultă deci :

$$\nabla^2 \vec{E} = \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \text{ (Ecuaţia de propagare a undelor electromagnetice).}$$

Cum expresia $[\varepsilon \cdot \mu] = \frac{1}{L^2 T^2}$, are dimensiunle patratului unei viteze putem nota : $\frac{1}{\varepsilon\mu} = v^2$, şi regăsim cunoscuta ecuaţie cu derivate parţiale de ordinul al doilea :

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

care, trecînd în coordonate sferice, admite soluţia :

$$\vec{E} = \frac{1}{r}\left[\vec{f}\left(t - \frac{r}{v}\right) + \vec{g}\left(t + \frac{r}{v}\right)\right]$$

unde $\vec{f}$ este aşa numita undă directă, iar $\vec{g}$ este aşa numita undă reflectată. Raportînd constantele ε şi μ la valorile ε_0 şi μ_0 ale vidului, se poat escrie :

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$$

$$\mu = \mu_r \mu_0$$

$$\text{deci } v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}}$$

Pentru $\varepsilon_r = \mu_r = 1$, $v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} = c$, egalitate care, între altele l-a condus pe Maxwell la elaborarea cunoscutei sale ipoteze asupra naturii electromagnetice a luminii.

5. *Transversalitatea undelor luminoase* poate fi acum uşor dovedită ; pentru aceasta ne vom referi la o undă plană, paralelă cu planul XOY, de pulsaţie ω, care se propagă într-un mediu dielectric izotrop în direcţia Z. Unda plană este caracterizată prin proprietatea că are aceeaşi fază în toate punctele unui plan de ecuaţie Z = const (în condiţiile alese de noi).

În acest caz, soluţiile ecuaţiei de propagare a cîmpului electric, pot fi puse sub forma :

$$E_x = a_1 \cos\left[\omega\left(t - \frac{z}{v}\right)\right]$$

$$E_y = a_2 \cos\left[\omega\left(t - \frac{z}{v}\right) + \varphi\right]$$

$$E_z = a_3 \cos\left[\omega\left(t - \frac{z}{v}\right) + \psi\right]$$

Cum, în condiţiile propagării printr-un dielectric :

$$\text{div } E = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = 0,$$

iar E_x şi E_y nu depind de z, rezultă

$$\frac{\partial E_z}{\partial z_z} = 0 = a_3 \cdot \left(-\frac{\omega}{v}\right) \cos\left[\omega\left(t - \frac{\omega}{v}\right) + \psi\right]$$

relație care este îndeplinită pentru orice moment t, numai dacă $a_3 = 0$. Dar $a_3 = 0$ implică $E_z = 0$, adică tranversalitatea undelor luminoase. Vibrația vectorului electric este deci o vibrație eliptică situată în planul frontului undei, care este perpendicular pe direcția de propagare. Vibrația eliptică rezultă din compunerea celor două vibrații liniare perpendiculare, E_x și E_y.

O undă al cărei vector electric vibrează numai într-o singură direcție, de exemplu în direcția axei Ox, (și are deci componentele $E_y = E_z = 0$), se numește *undă polarizată liniar*. Ea se propagă în direcția axei Oz, cu viteza v, și este caracterizată prin ecuațiile :

$$E_x = a_1 \cos \omega \left(t - \frac{z}{v} \right), \quad E_y = E_z = 0.$$

Pentru a găsi direcția vectorului cîmp magnetic $\vec{H}$ ce corespunde acestui cîmp electric, din legea inducției electromagnetice deducem :

$$\dot{\vec{B}} = - \operatorname{rot} \vec{E} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ E_x & 0 & 0 \end{vmatrix} = - \vec{j} \frac{\partial}{\partial z} E_x =$$

$$= + \vec{j} a_1 \cdot \frac{\omega}{v} \cos \left[\omega \left(t - \frac{z}{v} \right) \right]$$

De aici deducem : $\dot{B}_x = 0$, $B_x = \text{const.}$ $\dot{B}_z = 0$, $B_z = \text{const.}$ și întrucît ne interesează numai componentele variabile în timp, care se propagă, luăm $B_x = B_z = 0$.

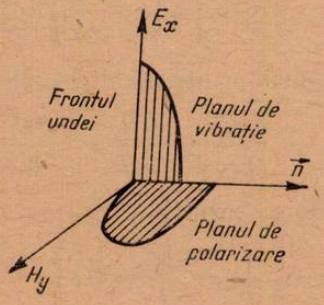
Pe de altă parte :

$$\frac{\partial B_y}{\partial t} = a_1 \frac{\omega}{v} \cos \left[\omega \left(t - \frac{z}{v} \right) \right],$$

ne dă :

$$B_y = \frac{a_1}{v} \cos \left[\omega \left(t - \frac{z}{v} \right) \right] \rightarrow H_y = \frac{E_x}{\mu v} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} E_x$$

Rezultă deci că vectorii $\vec{E}$, $\vec{H}$ și $\vec{n}$ (versorul direcției de propagare), formează un triedru drept, care definește trei plane :



Densitatea de energie a undei care se propagă este dată de relaţia:

$W = \frac{\varepsilon E^2}{2} + \frac{H^2}{2}$, în care se însumează energia transportată de cele două cîmpuri.

Întrucît pentru o undă plană $H_y = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} E_x$, putem scrie:

$$W = \varepsilon E_x^2, \text{ etc.}$$

Se pune problema de ce nu observăm în lumina naturală procese care să depindă de direcţie, sau care să prezinte direcţii privilegiate, ca în cazul undei plane polarizate liniar. Pentru a răspunde la această întrebare, să ne reamintim că lumina este emisă de sursele de lumină în urma unor procese elementare, constînd în tranziţiile unor electroni din stări electronice excitate, în stări stabile; acest proces durează circa 10^{-8}—10^{-9} s, el fiind constituit de fapt din emisia unui tren de unde de circa 10^7 oscilaţii (frecvenţa radiaţiilor luminoase fiind de circa 10^{15} Hz), avînd faza şi planul de vibraţie (respectiv de polarizaţie) bine determinat. Deoarece însă timpul de observaţie este cu mult mai mare decît timpul de emisie al unui tren de undă, fiind de ordinul secundei, ceea ce se observă este rezultatul suprapunerii unui mare număr de virbaţii, de faze şi direcţii cu totul deosebite, provenind de la diferitele puncte ale sursei.

Ca rezultat, *în unda percepută, nu există vreo direcţie privilegiată de vibraţie în planul perpendicular pe direcţia de propagare.* Lumina obţinută constituie aşa numita lumină naturală.

În realitate, chiar şi în lumina naturală avem polarizaţie parţială datorită unor procese de difuzie, reflexie, refracţie etc., în atmosferă (care nu este omogenă), iar lumina emisă de un filament metalic încălzit la incandescenţă poate atinge un grad de polarizare de pînă la circa 10%, datorită unor cauze care ţin de însuşi procesul de emisie.

6. *Undele luminoase la suprafaţa de separare a două medii*

Formulele lui Fresnel

Polarizarea luminii, poate interveni şi în urma celui mai simplu fenomen optic, reflexia şi refracţia luminii la suprafaţa de separare a două medii. Pentru a studia fenomenul, vom reaminti că:

1. Componentele tangenţiale ale vectorilor cîmp electric $\vec{E}$ şi cîmp magnetic $\vec{H}$, trec cu aceeaşi valoare (sînt continui) prin suprafaţa de refracţie. Într-adevăr: div rot $\vec{E} = 0$, în regim staţionar, obţinem:

$$\int_S \text{rot}\,\vec{H}\cdot d\vec{A} = \int_\Gamma \vec{H}\cdot\vec{ds} = \vec{H}_1\cdot\Delta l\cdot\vec{t} - \vec{H}_2\cdot\Delta l\cdot\vec{t} = H_{1t} - H_{2t} = 0 \rightarrow H_{1t} = H_{2t}.$$

2. Componentele normale ale vectorilor inducţiei electrice şi inducţiei magnetice, D_n, B_n, trec cu aceeaşi valoare (continuitatea componentelor normale):

$$\int \text{div}\,\vec{B}\,dv = \int \vec{B}\cdot d\vec{A} = \vec{B}_1\cdot d\vec{A}_1 - \vec{B}_2\cdot d\vec{A}_2 = \vec{B}_{n1} - \vec{B}_{n2} = 0.$$

Pentru simplificare vom considera cazul unor medii fără magnetizație, $\mu \simeq 1$ (nu avem corpuri feromagnetice). Unda fiind plană, avem deja o relație de legătură între cîmpul magnetic și cel electric. Vom avea :

$$\begin{cases} H_{1s} = \sqrt{\dfrac{\varepsilon_1}{\mu_1}} E_{1p} = \varepsilon_1 E_{1p} \\ H_{1p} = -\sqrt{\dfrac{\varepsilon_1}{\mu_1}} E_{1s} = -\varepsilon_1 E_{1s} \end{cases} \quad \begin{cases} H_{2s} = -\sqrt{\varepsilon_1} E_{2p} \\ H_2 = \sqrt{\varepsilon_1} E_{2s} \end{cases} \quad \begin{cases} H_{3s} = \sqrt{\varepsilon_2} E_{3p} \\ H_{3p} = -\sqrt{\varepsilon_2} E_{3s}. \end{cases}$$

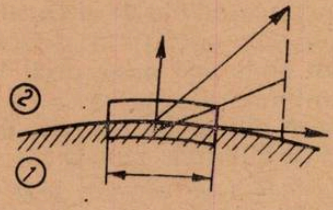


Fig. 4

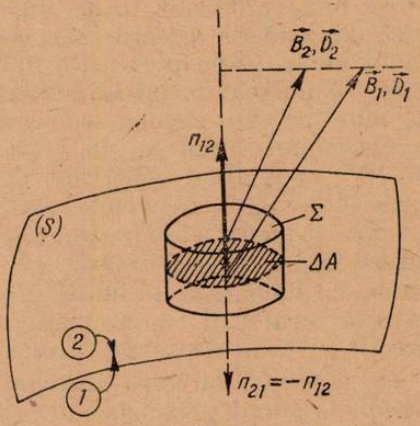


Fig. 5

Aplicînd condițiile de frontieră enunțate, obținem : (fig. 6):

a) Continuitatea componentelor cîmpului electric :

(1) $E_{1p} \cos i + E_{2p} \cos i' = E_{3p} \cos r$ (continuitatea componentelor tangențiale ale cîmpului electric cuprinse în planul de incidență)

(2) $\varepsilon_1 E_{1p} \sin i - \varepsilon_1 E_{2p} \sin i' = \varepsilon_2 E_{3p} \sin r$ (continuitatea componentelor normale ale inducției electrice)

(3) $E_{1s} + E_{2s} = E_{3s}$ (continuitatea componentelor tangențiale paralele cu planul de separație)

Continuitatea componentelor cîmpului magnetic :

(4) $-\sqrt{\varepsilon_1} E_{1s} \cos i + \sqrt{\varepsilon_1} E_{2s} \cos i' = -\sqrt{\varepsilon_2} E_{3s} \cos r$ (continuitatea comp. tangențiale ale c.m.)

(5) $-\sqrt{\varepsilon_1} E_{1s} \sin i - \sqrt{\varepsilon_1} E_{2s} \sin i' = -\sqrt{\varepsilon_2} E_{3s} \sin r$ (continuitatea comp. normale a lui $\vec{H}$)

(6) $\sqrt{\varepsilon_1} E_{1p} - \sqrt{\varepsilon_1} E_{2p} = \sqrt{\varepsilon_2} E_{3p}$ (continuitatea comp. tangențiale ale lui H, paralele cu planul de separație)

Avem un sistem de 6 ecuaţii cu necunoscutele :

$$E_{2p},\ E_{2s},\ E_{p},\ E_{3s},\ i' \text{ şi } v,$$

şi presupunem cunoscute mărimile :

$$E_{1p},\ E_{1s},\ i,\ \varepsilon_1 \text{ şi } \varepsilon_2.$$

Din condiţia ca sistemul format de ecuaţiile 1, 2 şi 6 :

$$E_{1p}\cos i + E_{2p}\cos i' = E_{3p}\cos r$$

$$\varepsilon_1 E_{1p}\sin i - \varepsilon_1 E_{2p}\sin i' = \varepsilon_2 E_{3p}\sin r$$

$$\sqrt{\varepsilon_1}\,E_{1p} - \sqrt{\varepsilon_1}\,E_{2p} = \sqrt{\varepsilon_2}\,E_{3p}$$

să admită soluţii nu toate nule, adică anulînd determinantul caracteristic (bordat) al acestui sistem de trei ecuaţii cu două necunoscute, obţinem condiţia :

(a)

$$\begin{vmatrix} \cos i & \cos i' & \cos r \\ \varepsilon_1 \sin i & -\varepsilon_1 \sin i' & \varepsilon_2 \sin r \\ \sqrt{\varepsilon_1} & -\sqrt{\varepsilon_1} & \sqrt{\varepsilon_2} \end{vmatrix} = 0$$ şi similar, pentru celelalte trei ecuaţii

(b)

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \sqrt{\varepsilon_1}\cos i & -\sqrt{\varepsilon_1}\cos i' & \sqrt{\varepsilon_2}\cos r \\ \sqrt{\varepsilon_1}\sin i & \sqrt{\varepsilon_1}\sin i' & \sqrt{\varepsilon_2}\sin r \end{vmatrix} = 0$$

ceea ce ne dă (din al doilea determinant) :

(b′)

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \cos i & -\cos i' & \cos r\sqrt{\dfrac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \\ \sin i & \sin i' & \sin r\sqrt{\dfrac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \end{vmatrix} = 0$$

şi similar din primul determinant

(a′)

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \sin i & +\sin i' & \sin r\sqrt{\dfrac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} \\ \cos i & -\cos i' & \cos r\sqrt{\dfrac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} \end{vmatrix} = 0$$

Schimbînd între ele ultimele două linii ale unuia din cei doi determinanţi, dezvoltînd după ultima coloană şi scăzînd expresiile obţinute, găsim :

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ \sin i & \sin i' \end{vmatrix} \cos r\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} - \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}}\right) = 0,$$

de unde $\sin i = \sin i'$ şi deci $i = i'$, adică regăsim prima lege a reflexiei luminii.

Pe de altă parte, ecuaţia (3) ne dă $E_{1s} + E_{2s} = E_{3s}$ (din ecuaţia componentelor paralele cu suprafaţa de separaţie). Cum argumentele acestor funcţii sinusoidale trebuie să fie egale în punctul de incidenţă, unda fiind plană, rezultă că :

$$\omega_{\text{undă incidentă}}\left(t - \frac{\xi_i}{v}\right) = \omega_{\text{undă reflectată}}\left(t + \frac{\xi_r}{v_1}\right) = \omega_{\text{undă refractată}}\left(t + \frac{\xi_{refr}}{v_2}\right).$$

Egalitatea trebuind să fie satisfăcută şi pentru $\xi_i = 0$, rezultă :

$$\omega_{\text{incident}} = \omega_{\text{reflectat}} = \omega_{\text{refractat}},$$

adică *toate undele păstrează aceeaşi frecvenţă.*

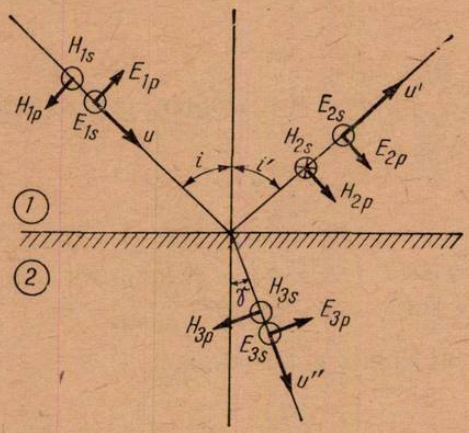


Fig. 6

Din determinantul precedent, înlocuind $i = i'$, obţinem :

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \cos i & -\cos i & \cos r\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \\ \sin i & \sin i & \sin r\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 2\cos i & -\cos i & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}\cos r \\ 0 & \sin i & \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}\sin r \end{vmatrix} = 0$$

De unde :

$$\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}\sin r - \sin i = 0 \rightarrow \frac{\sin i}{\sin r} = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}$$

adică legea refracţiei.

Rămîn deci (avînd 2 relaţii) 4 ecuaţii independente (din cele şase), cu ajutorul cărora putem calcula amplitudinea diferitelor unde.

Avem :

$$\text{Din ec. (3) şi (4)} \begin{cases} E_{1s} + E_{2s} = E_{3s} \\ E_{1s}\cos i - E_{2s}\cos i = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}\, E_3 \cos r. \end{cases}$$

Înmulțind prima ecuație cu $\cos i$ și adunînd cele două ecuații, obținem:

$$2E_{1s}\cos i = E_{3s}\left(\cos i + \frac{\sin i}{\sin r}\cos r\right)$$

De unde:

$$E_{3s} = \frac{2\sin r\cos i}{\sin(i+r)}E_{1s}$$

Analog, obținem:

$$E_{2s} = E_{3s} - E_{1s} = \frac{2\cos i\sin r - \sin(i+r)}{\sin(i+r)}E_{1s}$$

sau:

$$E_{2s} = -\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}E_{1s}$$

Semnul $(-)$ ne arată că pentru $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, $i > r$, avem un salt de fază egal cu π în faza undei reflectate.

Celălalt sistem de ecuații ne dă:

$$\text{Din ec. (1) și (6):} \begin{cases} E_{1p} - E_{2p} = \sqrt{\dfrac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}\,E_{3p} \\ E_{1p}\cos i + E_{2p}\cos i = E_{3p}\cos r \end{cases}$$

De aici rezultă:

$$2E_{1p}\cos i = E_{3p}(\cos r + \frac{\sin i}{\sin r}\cos i)$$

De unde:

$$E_{3p} = \frac{2\sin r\cos i}{\sin i\cos i + \sin r\cos r}E_{1p} = \frac{2\sin r\cos i}{\sin(i+r)\cos(i-r)}E_{1p}$$

Apoi

$$E_{2p} = -E_{3p}\frac{\sin i}{\sin r} + E_{1p} = \frac{-2\sin r\cos i}{\sin i\cos i + \sin r\cos r}\cdot\frac{\sin i}{\sin r}E_{1p} + \\ + \frac{\sin i\cos i + \sin r\cos r}{\sin i\cos i + \sin r\cos r}E_1$$

sau:

$$E_{2p} = \frac{-\sin i\cos i + \sin r\cos r}{\sin i\cos i + \sin r\cos r}E_{1p} = \frac{\sin ri + \sin 2r}{\sin i + \sin r}E_{1p},$$

sau:

$$E_{2p} = -\frac{\sin(i-r)\cos(i+r)}{\sin(i+r)\cos(i-r)}E_{1p} = -\frac{\operatorname{tg}(i-r)}{\operatorname{tg}(i+r)}E_{1p}$$

Din formulele lui Fresnel rezultă că:

1) În lumina reflectată predomină, ca intensitate, componenta perpendiculară pe planul de incidență ($R_s > R_p$).

2) În lumina transmisă predomină componenta paralelă cu planul de incidență ($T_s > T_p$), dar niciuna din componente nu se anulează pentru vreun unghi de incidență.

3) Schimbarea semnului amplitudinii cîmpului electric la reflexie (în cazul cînd $n_2 > n_1$) este datorită schimbării fazei undei cu π. Dacă $i + r > \pi/2$ ($i > i_B$) componenta lui $\vec{E}$ paralelă cu planul de incidență păstrează faza după reflexie, în timp ce componenta perpendiculară suferă un salt cu π.

4) În cazul reflexiei poate apare fenomenul de *reflexie totală*. Într-adevăr:

$$-1 < \sin \alpha < +1, \text{ dar : } \frac{\sin i}{\sin r} = n.$$

De unde:

$$\sin r = \frac{\sin i}{n}$$

Pentru a avea $\sin r < 1$, trebuie ca $\frac{\sin i}{n} < 1$, adică $\sin i < n$. Dacă $n < 1$ (cazul reflexiei sticlă-aer de exemplu), pentru valorile lui $\sin i > n$, nu vom mai avea deci rază refractată. Se produce fenomenul așa numitei reflexii totale, raza de lumină rămînînd în mediul în care a fost produsă. Se poate considera că unghiul de refracție neputînd fi mai mare de $\frac{\pi}{2}$, putem scrie:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{(\sin i) \text{ limită}}{1} \rightarrow i_{\text{limită}} = \text{arc sin } n.$$

7. *Polarizarea prin reflexie*, poate fi dovedită imediat cu dispozitivul celor două oglinzi (exp. lui Malus):

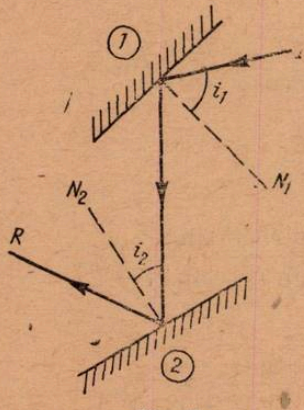


Fig. 7

Dacă o rază de lumină este reflectată de oglinda 1, și apoi de oglinda 2, și rotim oglinda 2 în jurul razei incidente în așa fel încît să păstrăm același unghi de incidență i_2, constatăm că intensitatea razei de lumină obținută după reflexia pe cea de a doua oglindă este maximă atunci cînd planele de incidență ale razei de lumină față de cele două oglinzi sînt paralele, și minimă atunci cînd cele două plane de incidență sînt perpendiculare. Rezultă deci, că față de o rază vectoare din planul celei de a doua oglinzi, amplitudinea razei reflectate este proporțională cu cosinusul unghiului format de această rază vectoare cu normala, iar intensitatea luminii reflectate va fi proporțională cu patratul cosinusului acestui unghi.

Vom admite deci, că un analizor de lumină, permite reflexia unei unde polarizate liniar într-o direcție (OA de exemplu), și o anulează

într-o direcție perpendiculară pe prima (direcție OE de exemplu), (aceste direcții coincid în cazul celor două oglinzi, cu direcțiile pentru care vectorul electric este perpendicular, respectiv paralel pe planul de incidență).

Rezultă atunci: pentru amplitudinea undei

$$Om = OM \cos \alpha$$

și pentru intensitatea ei:

$$I = OM^2 \cos^2 \alpha = I_0^2 \cos^2 \alpha$$

$I = 0$ pentru 90°, 270° și max. pentru 0 și 180°.

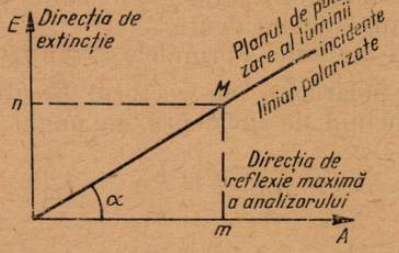


Fig. 8

Pentru a încheia acest punct, reamintim că:

1. Planul în care vibrează vectorul luminos (electric) se numește *plan de vibrație*; în cazul experienței cu cele două oglinzi, planul de incidență coincide cu *planul de vibrație*.

La o undă nepolarizată, vectorul luminos variază ca în figură nr. 9 a, iar la lumina parțial polarizată, ca în fig. 9 b.

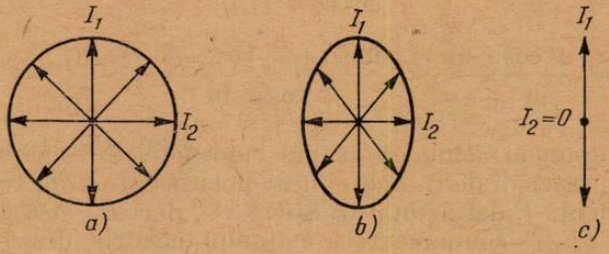


Fig. 9

Se numește grad de polarizare raportul

$$P = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$$

unde I_1 și I_2 sînt intensitățile undelor luminoase în lungul axei mari și axei mici a elipsei, după care se proiectează vectorul electric care constituie o undă plană, pe orice plan perpendicular pe direcția de propagare.

Se vede că pentru $I_1 = I_2$, rezultă $P = 0$ (pentru lumina nepolarizată), pentru $I_1 > I_2$, rezultă $0 < P < 1$ (pentru lumina parțial polarizată) (b) și $I_2 = 0$, $P = 1$, pentru lumina total polarizată (fig. 4 c).

Putem vorbi deci de polarizare eliptică (circulară), luminoasă etc.

În realitate, fasciculul luminos se compune dintr-un număr mare de asemenea unde, ale căror proiecții pe planul perpendicular pe direcția de propagare sînt elipse de diferite mărimi, forme și orientări. Definiția dată anterior nu mai este operantă în acest caz, pentru a descrie fenomenele de interacțiune ale luminii în diferitele medii. Se introduce atunci gradul de polarizare al fasciculului complex de lumină, în raport cu un plan anumit, trecînd prin direcția de propagare, prin definiția :

$$P = \frac{I_p - I_s}{I_p + I_s},$$

unde I_p și I_s sînt intensitățile corespunzînd componentelor vectorilor electrici ai undelor fasciculului, paralele cu planul de incidență, respectiv perpendiculare pe planul de incidență.

8. *Cazul luminii naturale.* Formulele stabilite mai sus sînt valabile pentru o undă linear-polarizată (cu vectorul $\vec{E}$ vibrînd într-un plan determinat, făcînd cu planul de incidență un unghi φ_1 dat de :

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{E_{1s}}{E_{1p}},$$

unde unghiul φ_1 se mai numește și azimut al undei incidente.

Undele reflectată și transmisă sînt de asemenea linear-polarizate, dar azimutul lor se schimbă :

$$\operatorname{tg} \varphi_2 = \frac{E_{2s}}{E_{2p}} = \frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} \cdot \frac{\operatorname{tg}(i+r)}{\operatorname{tg}(i-r)} \cdot \frac{E_{1s}}{E_{1p}} =$$

$$= \frac{\cos(i-r)}{\cos(i+r)} \cdot \operatorname{tg} \varphi_1$$

$$\operatorname{tg} \varphi_3 = \frac{E_{3s}}{E_{3p}} = \frac{2 \cos i \sin r}{\sin(i+r)} \cdot \frac{\sin(i+r)\cos(i-r)}{2 \cos i \sin r} \cdot \frac{E_{1s}}{E_{1p}} = \cos(i-r) \operatorname{tg} \varphi_1$$

Să presupunem acum că asupra suprafeței de separare a mediilor 1 și 2 cade un fascicul de N unde linear-polarizate, avînd toate un același unghi de incidență i, dar azimuturi diferite — deci E_{1p} și E_{1s} vor fi diferiți. Fie $(E_{1p})_k$ și $(E_{1s})_k$ componentele cîmpului electric din raza incidentă ($k = 1, 2, \ldots N$) paralelă, respectiv perpendiculară pe planul de incidență.

Putem defini componentele pătratice medii :

$$\widetilde{E}_{1p}^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} (E_{1p})_k^2 \quad \text{și} \quad \widetilde{E}_{1s}^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} (E_{1s})_k^2 .$$

Se constată ușor că :

$$\widetilde{E}_{2p}^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} (E_{2p})_k^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} \frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)} \cdot (E_{1p})_k^2 =$$

$$= \frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)} \cdot \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} (E_{1p})_k^2,$$

de unde :

$$\widetilde{E}^2_{2p} = \frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)} \cdot \widetilde{E}^2_{1p}$$

Analog se obţin relaţiile :

$$\widetilde{E}^2_{2s} = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} \cdot \widetilde{E}^2_{1s}; \quad \widetilde{E}^2_{3p} = \frac{4\cos^2 i \sin^2 r}{\sin^2(i+r)\cos^2(i-r)} \cdot \widetilde{E}^2_{1p};$$

$$\widetilde{E}^2_{3s} = \frac{4\cos^2 i \sin^2 r}{\sin^2(i+r)} \cdot \widetilde{E}^2_{1s}$$

Fluxul energetic incident pe o porţiune a suprafeţei de separare de arie A, corespunzînd componentelor vectorilor electrici paralele cu planul de incidenţă este :

$$\Phi_{1p} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}}(E_{1p\text{tot.}})^2 A \cos i = \frac{N}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}} \cdot \widetilde{E}^2_{1p} \cdot A \cos i$$

iar cel corespunzînd componentelor cîmpului electric, perpendiculare pe planul de incidenţă :

$$\Phi_{1s} = \frac{N}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}} \cdot \widetilde{E}^2_{1s} \cdot A \cos i$$

În acelaşi mod se stabilesc pentru fluxurile corespunzînd fasciculelor reflectate şi transmise, expresiile :

$$\Phi_{2p} = \frac{N}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}} \cdot \widetilde{E}^2_{2p} \cdot A \cos i,$$

$$\Phi_{2s} = \frac{N}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}} \cdot \widetilde{E}^2_{2s} \cdot A \cos i$$

$$\Phi_{3p} = \frac{N}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\mu_2}} \cdot \widetilde{E}^2_{3p} \cdot A \cos r,$$

$$\Phi_{3s} = \frac{N}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\mu_2}} \cdot \widetilde{E}^2_{3s} \cdot A \cos r$$

Rezultă expresiile factorilor (puterilor) de reflexie, respectiv transmisie :

$$R_p = \frac{\Phi_{2p}}{\Phi_{1p}} = \frac{\widetilde{E}^2_{2p}}{\widetilde{E}^2_{1p}} = \frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)},$$

$$R_s = \frac{\Phi_{2s}}{\Phi_{1s}} = \frac{\widetilde{E}^2_{1s}}{\widetilde{E}^2_{1s}} = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}$$

sau ţinînd seamă de faptul că în cazul nostru : $\mu_1 = \mu_2 = 1$

$$T_p = \frac{\Phi_{3p}}{\Phi_{1p}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \cdot \frac{\widetilde{E}^2_{3p} \cos r}{\widetilde{E}^2_{1p} \cos i} = \frac{\sin 2i \cdot \sin 2r}{\sin^2 (i + r) \cos^2 (i - r)},$$

$$T_s = \frac{\Phi_{3s}}{\Phi_{1s}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \cdot \frac{\widetilde{E}^2_{3s} \cos r}{\widetilde{E}^2_{1s} \cos i} = \frac{\sin 2i \cdot \sin 2r}{\sin^2 (i + r)}$$

Formulele stabilite mai sus permit reprezentarea factorilor de reflexie şi transmisie funcţie de unghiul de incidenţă.

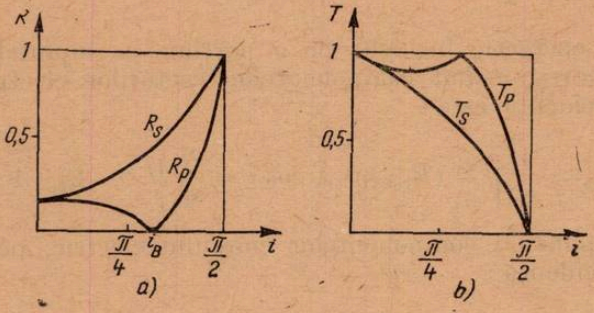


Fig. 10

Din formulele precedente rezultă că :

a) $R_p + T_p = 1,\ R_s + T_s = 1$

b) $$\lim R_p = \lim R_s = \lim_{i \to 0} \frac{\sin^2 (i - r)}{\sin^2 (i + r)} = \left[\lim_{i \to 0} \frac{\frac{\sin i}{\sin r} \cos r - \cos i}{\frac{\sin i}{\sin r} \cos r + \cos i} \right]^2$$

de unde :

$$\lim_{i \to 0} R_p = \lim_{i \to 0} R_s = \left[\lim_{\substack{i \to 0 \\ r \to 0}} \frac{n \cos r - \cos i}{n \cos r + \cos i} \right]^2 = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2$$

c) Pentru : $i + r = \frac{\pi}{2}$ avem $R_p = 0$ deoarece în acest caz $\operatorname{tg} (i + r) \to \infty$.

Deci în acest caz unda reflectată este total polarizată, vibraţiile vectorului electric executîndu-se numai în direcţia perpendiculară pe planul de incidenţă.

Unghiul de incidenţă pentru care are loc acest fenomen se determină din legea refracţiei

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n \text{ şi condiţia de mai sus ca : } i + r = \frac{\pi}{2},$$

de unde :

$$\operatorname{tg} i = n \quad \text{(legea lui Brewster).}$$

Formulele de mai sus, deşi deduse în cazul unui fascicul oarecare de radiaţii (fiecare în parte linear-polarizată) incidente sub un acelaşi unghi i nu depind de gradul de polarizare al fasciculului incident ca ansamblu, definit ca :

$$P_1 = \frac{\widetilde{E}^2_{1p\,tot.} - \widetilde{E}^2_{1s\,tot.}}{\widetilde{E}^2_{1p\,tot.} + \widetilde{E}^2_{1s\,tot.}} =$$

$$= \frac{\widetilde{E}^2_{1p} - \widetilde{E}^2_{1s}}{\widetilde{E}^2_{1p} + \widetilde{E}^2_{1s}} = \frac{\widetilde{E}^2_1 - 2\,\widetilde{E}^2_{1s}}{\widetilde{E}^2_1}$$

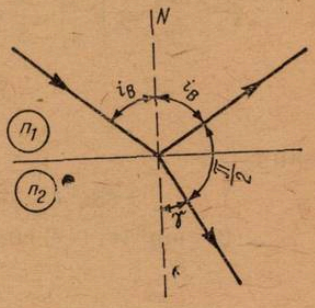


Fig. 11

de unde :

$$\widetilde{E}^2_{1s} = \frac{1 - P_1}{2} \cdot \widetilde{E}^2_1 \text{ iar } \widetilde{E}^2_{1p} = \frac{1 + P_1}{2} \cdot \widetilde{E}^2_1$$

Valorile factorului de reflexie global R şi al factorului de transmisie global T depind de gradul de polarizare P_1 al fasciculului incident în raport cu planul de incidenţă. Într-adevăr, expresia fluxului incident pe o porţiune a suprafeţei de separare a celor două medii de arie A este :

$$\Phi_1 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}}(E^2_{1tot}) \cdot A \cos i = \frac{N}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}}E^2_1 \cdot A \cos i.$$

Analog se obţin valorile fluxurilor corespunzînd fasciculelor reflectat şi transmis :

$$\Phi_2 = \frac{N}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}}E^2_2 \cdot A \cos i = \frac{N}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}}(\widetilde{E}^2_{2p} + \widetilde{E}^2_{2s}) \cdot A \cos i =$$

$$= \frac{N}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}}\left[\frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)} \cdot \widetilde{E}^2_{1p} + \frac{\sin^2(i-r)\,\widetilde{E}^2_{1s}}{\sin^2(i+r)}\right] \cdot A \cos i =$$

$$= \frac{N}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}} \cdot \left[\frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)} \cdot \frac{1+P_1}{2} + \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} \cdot \frac{1-P_1}{2}\right] \widetilde{E}^2_1 A \cos i$$

Şi :

$$\Phi_3 = \frac{N}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\mu_2}} \cdot \left[\frac{4\cos^2 i \sin^2 r}{\sin^2(i+r)\cos^2(i-r)} \cdot \frac{1+P_1}{2} + \right.$$

$$\left. + \frac{4\cos^2 i \sin^2 r}{\sin^2(i+r)} \cdot \frac{1-P_1}{2}\right] \widetilde{E}^2_1 \cos r \cdot A$$

Se obține :

$$R = \frac{\Phi_2}{\Phi_1} = \frac{1}{2}\left[\frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)} + \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + P_1\left(\frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)} - \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}\right)\right] =$$

$$= \frac{R_p + R_s}{2} + P_1\frac{R_p - R_s}{2}$$

$$T = \frac{\Phi_3}{\Phi_1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{4\cos^2 i \sin^2 r}{\sin^2(i+r)\cos^2(i-r)} [1 + \cos^2(i-r) +$$

$$+ P_1(1 - \cos^2(i-r)] \cdot \frac{\cos r}{\cos i}$$

sau :

$$T = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sin^2 i \cdot \sin 2r}{\sin^2(i+r)\cos^2(i-r)} [1 + \cos^2(i-r) + p_1 \cdot \sin^2(i-r)] =$$

$$= \frac{T_p + T_s}{2} + P_1 \cdot \frac{T_p - T_s}{2}$$

Pentru un fascicul incident nepolarizat ($P_1 = 0$) obținem :

$$R = \frac{1}{2}\left[\frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)} + \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}\right], \text{ respectiv}$$

$$T = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sin 2i \cdot \sin 2r}{\sin^2(i+r)\cos^2(i-r)} [1 + \cos^2(i-r)]$$

La incidență normală (a unui fascicul nepolarizat) :

$$R = \lim_{\substack{i\to 0 \\ r\to 0}} \frac{1}{2}\left[\frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)} + \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}\right] =$$

$$\lim_{\substack{i\to 0 \\ r\to 0}} \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} \cdot \lim_{\substack{i\to 0 \\ r\to 0}} \left[1 + \frac{\cos^2(i+r)}{\cos^2(i-r)}\right]$$

de unde, în conformitate cu unele calcule de mai sus :

$$R_{i=0} = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

iar coeficientul de transmisie are valoarea :

$$T = \lim_{\substack{i\to 0 \\ r\to 0}} \frac{4\sin i \sin r}{\sin^2(i+r)} \cdot \lim_{\substack{i\to 0 \\ r\to 0}} \frac{\cos i \cos r}{2\cos^2(i-r)} [1 + \cos^2(i-r)] =$$

$$= \lim_{\substack{i\to 0 \\ r\to 0}} \frac{4\dfrac{\sin i}{\sin r}}{\dfrac{\sin^2 i}{\sin^2 r}\cos^2 r + \cos^2 i + 2\dfrac{\sin i}{\sin r}\cos r},$$

de unde :

$$T_{i=0} = \frac{4n}{(n+1)^2}.$$

Pentru calculul gradului de polarizare al fasciculelor, reflectat şi transmis, folosim expresiile :

$$P_r = \frac{\widetilde{E}^2_{2p} - \widetilde{E}^2_{2s}}{\widetilde{E}^2_{2p} + \widetilde{E}^2_{2s}} \longrightarrow \frac{1+P_r}{1-P_r} = \frac{\widetilde{E}^2_{2p}}{\widetilde{E}^2_{2s}}$$

$$P_t = \frac{\widetilde{E}^2_{3p} - \widetilde{E}^2_{3s}}{\widetilde{E}^2_{3p} + \widetilde{E}^2_{3s}} \longrightarrow \frac{1+P_t}{1-P_t} = \frac{\widetilde{E}^2_{3p}}{\widetilde{E}^2_{3s}}$$

sau, pe baza formulelor deduse :

$$\frac{1+P_r}{1-P_r} = \frac{\cos^2(i+r)}{\cos^2(i-r)} \cdot \frac{1+P_1}{1-P_1}$$

$$\frac{1+P_t}{1-P_t} = \frac{1}{\cos^2(i-r)} \cdot \frac{1+P_1}{1-P_1}$$

deci după n reflexii, gradul $P_{\text{reflectat de } n \text{ ori}}$ va fi :

$$\frac{1-P_n}{1+P_n} = \left[\frac{\cos^2(i-r)}{\cos^2(i+r)}\right]^n \cdot \frac{1-P_1}{1+P_1}.$$

Pentru $P_1 \neq 1$, şi pentru $n \to \infty$ avem :

$$\frac{1-P_{rn}}{1+P_{rn}} \to \infty, \text{ deci : } P_{rn} \to -1$$

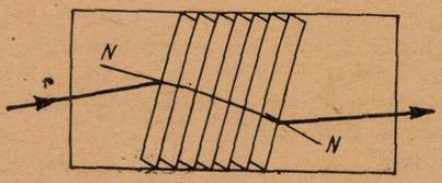


Fig. 12

După $2n$ — transmisii, realizate spre exemplu într-un bloc Stoletov cu n — plăci (v. fig. 8) avem :

$$\frac{1-P_{tn}}{1+P_{tn}} = \cos^{4n}(i-r) \cdot \frac{1-P_1}{1+P_1}$$

Pentru n suficient de mare $\frac{1-P_{tn}}{1+P_{tn}} \to 0$, deci: $P_{tn} \to 1$.

În acest mod se pot obţine prin reflexie sau transmisie fascicule cu un grad de polarizare destul de înalt (apropiat de unitate).

9. *Încheiere.* Considerăm că prezentarea precedentă permite :

1. Sublinierea naturii electromagnetice a luminii.

2. Legarea studiului polarizației luminii de studiul reflexiei și refracției, stabilind totodată riguros relațiile lui Fresnel.

3. Prezentarea caracterului riguros al teoriei electromagnetice a luminii, subliniind posibilitatea previziunii științifice (deși drumul istoric a fost mai puțin direct).

Sperăm totodată că prezentul mod de expunere este îndeajuns de clar, fără a fi prea concis.

În încheiere, autorii țin să-și exprime încă odată totala adeziune la punctul de vedere al tov. prof. N. Bărbulescu, cu privire la necesitatea de a expune într-un mod nou, mai modern, polarizația luminii, subliniat încă din introducerea lucrării.

BIBLIOGRAFIE

1. *N. Bărbulescu* : Introducere în studiul luminii polarizate. Revista de fizică și chimie, an. III, nr. 10, oct. 1966.
2. *Gh. Brătescu* : Optica, Ed. Didactică și Pedagogică, 1965.
3. *J. A. Stratton* : Electromagnetic theory, Mc. Graw Hill *Book Co.*, N.Y. and London, 1941.
4. *G. Joos* : Lehrbuch der teoretischen physik, 10 Auflege, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1959.
5. * * * : Fizica, vol. II. Ed. Didactică și Pedagogică, 1965.
6. *V. Novacu* : Introducere în Electrodinamică, vol. I. Ed. Academiei, 1955.

TEHNICA EXPERIENȚELOR DIDACTICE DE FIZICĂ
(aspecte ale muncii cu studenții)

Rusenescu Stana și *Aczel Otto* Universitatea din Timișoara

La secțiile de fizică-chimie ale facultăților de fizică din universități sînt prevăzute în semestrul 5 (semestrul I al anului III) un număr de cinci ore săptămînal de „tehnica experiențelor didactice de fizică".

Considerăm foarte utilă includerea acestei discipline în planul de învățămînt, apreciind că această măsură se subordonează integral misiunii principale a universităților noastre de a forma cadre didactice temeinic pregătite și că ea reflectă în mod real grija, pe care o acordă Ministerul Învățămîntului unei calificări metodice cît mai înalte a viitorilor profesori de fizică. Numărul de ore prevăzut este necesar și suficient, oferind posibilitatea purtării unor discuții axate pe aspectul practic și teoretic al lucrărilor și dînd studenților ocazia să revadă fizica de școală medie pentru prima dată prin prisma predării fizicii, deci din punctul de vedere al profesorului.

Discuțiile asupra metodologiei experiențelor de fizică au fost uneori caracterizate printr-o participare timidă, reținută a studenților, rezultat inerent al situației existente, care constă în planificarea orelor de lucrări la anul III, înainte ca studenții să fi avut posibilitatea audierii unui curs de metodica predării fizicii, înaintea practicii pedagogice și la un interval de trei ani (mult prea mare) pînă la începerea activității lor ca profesori.

Lucrările sînt sistematizate în conformitate cu programele de fizică ale claselor VI—VIII, respectiv IX—XII și sînt efectuate de către studenți pe baza unor referate de laborator și a manualelor de fizică. În consecință studenții efectuează în prima perioadă lucrări simple, dintre care cele mai multe au caracter calitativ, pentru a trece apoi pe un plan superior, verificînd de data aceasta relații cantitative, cerînd tratarea fenomenului într-un mod mai riguros din punct de vedere științific, mai sistematic, întregit cu noi observații, folosind un instrument matematic mai pretențios, insistînd asupra dependențelor cauzale dintre fenomene,formulînd legile fenomenelor fizice în forme cantitative, matematice, arătînd cauzele care conduc la emiterea teoriilor, subliniind că emiterea teoriilor este o operație esențială a metodei științifice de cercetare, etc. Astfel, studiind presiunea hidrostatică pentru predarea în școala generală : se demonstrează cu capsula manometrică și cu alte dispozitive, că lichidele exercită o presiune asupra corpurilor cufundate în ele, mărimea ei depinzînd de înălțimea coloanei de lichid, cît și de natura lichidului. Reluînd aceeași temă, dar tratată pentru clasele superioare, s-a trecut de la observațiile calitative asupra fenomenului la haina lui matematică, verificînd că presiunea este direct proporțională cu adîncimea, întregind cunoștințele despre presiunea hidrostatică cu experiențe, ce pun în evidență paradoxul hidrostatic, cu utilizarea relației $p = \rho gh$ în demonstrarea și explicarea altor relații și fenomene. O mulțime de fenomene fizice au fost tratate în acest gen, toate convergînd spre țelul cunoașterii multilaterale, mai complete, mai temeinice a realității fizice în clasele IX—XII.

S-a arătat studenților că tratarea cantitativă a fenomenelor fizice, cu ajutorul matematicii, trebuie să fie precedată la clase mici de exemple numerice concrete, rezultate din experiențe, prin rezolvarea cărora elevii să simtă uniformitatea în procedeele de calcul. Numai în felul acesta generalizarea calculelor printr-o formulă rezultă ca o necesitate firească, iar elevii vor sesiza simplitatea exprimării fenomenului prin intermediul matematicii, vor putea aprecia eleganța tratării cantitative și caracterul ei sintetic. Profesorul trebuie să dezvolte în mintea elevului posibilitatea pătrunderii înțelesului real al criteriului lui Leonardo da Vinci, „nici o cercetare omenească nu se poate numi știință adevărată dacă nu trece prin demonstrațiile matematice" [1]). Prin urmare este bine ca elevul, studiind fizica — „paradisul matematicii" — să intuiască adevărul că el culege și roadele muncii din orele de matematică și că fizica, cu sprijinul matematicii, elimină empirismul, superficialitatea și erorile.

Profesorul de fizică are însă sarcina de a sublinia continuu semnificația fizică a fiecărui simbol folosit în formulele fizice, a fiecărui rezultat, de asemenea trebuie să evite generalizările bazate exclusiv pe metode matematice, pentru că acestea fac ca elevul să nu intuiască aspectul calitativ al fenomenului, sau îl conduc spre interpretări mecanice și abstractizări sterile.

Ținînd seama că în clasele VI—VIII elevii fac o primă cunoștință cu unele fenomene fizice, fără a avea însă posibilitatea să le aprofundeze — datorită particularităților de vîrstă, insuficientei cunoașteri a științelor înrudite cu fizica, absenței instrumentului matematic necesar — adesea în discuțiile cu studenții s-a atras atenția că metoda demonstrativă la lecțiile de fizică stimulează activizarea învățării, face ca elevul, plecînd de la observarea vie a fenomenelor, a relațiilor dintre fenomene, să ajungă

[1]) I. Sabetay : Leonardo da Vinci, Editura Meridiane, Buc. 1967, pag. 71—72.

la formulări de legi, deci la gîndirea abstractă, apoi la aplicarea acestor concluzii în viaţa zilnică, deci să se întoarcă la verificarea în practică, practica fiind criteriul adevărului, urmînd astfel calea indicată de principiul leninist al teoriei cunoaşterii.

Atenţia studenţilor a fost canalizată în timpul orelor de laborator asupra diverselor obiective : cunoaşterea aparaturii (livrate în mare parte de către Întreprinderea de material didactic — I.M.D.), folosirea ei adecvată în funcţie de temă şi clasă, precizarea aspectului calitativ sau cantitativ al lucrării pentru care este destinată, posibilităţile de defectare şi reparare, vizibilitatea experienţelor, efectuarea schematică, dar corectă, a schiţelor aparatelor, confecţionarea aparaturii cu mijloace proprii, etc.

În acest sens studenţii s-au convins că experienţele calitative ca : dilatarea prin încălzire a corpurilor solide, lichide, gazoase, efectul termic al curentului electric, acţiunea curentului asupra acului magnetic ş.a. se fac cu mijloace relativ simple. Mai dificile sînt de prezentat raporturile cantitative caracteristice unui fenomen. Gradul de precizie al efectuării unei experienţe depinde de precizia aparaturii, de îndemînarea şi atenţia celor care lucrează, etc.

Pentru ca întreaga clasă să poată observa fenomene ca : atragerea şi respingerea conductoarelor paralele străbătute de curent electric, mişcarea oscilatorie armonică ş.a. s-a insistat ca fiecare student să-şi formeze deprinderea mînuirii aparatului de proiecţie în scopul proiectării prin umbre a fenomenelor mai greu vizibile.

Profesorul poate stimula atenţia şi uşura înţelegerea justă a fenomenelor reproduse în faţa elevilor, însoţind experienţa cu desene şi schiţe. Se recomandă studenţilor ca acestea să aibă o mare putere de sugerare şi intuitivitate, concomitent cu o cuprinzătoare fidelitate ştiinţifică. Insistînd ca studenţii să reproducă pe tablă schiţele în mod corect, au fost obişnuiţi să folosească şi creta colorată, accentuînd şi pe această cale esenţa fenomenului.

Insistînd asupra tehnicii de demonstraţie, s-a arătat sistematic, că atunci cînd studenţii reproduc un fenomen, acest atrebuie să aibă vizibilitate maximă din toate părţile clasei şi să se prefere observarea fenomenului direct la aparat. La fenomene petrecute în corpuri incolore, ca apa, s-au indicat mijloacele de colorare. Experienţe ca cele efectuate la ilustrarea legii vaselor comunicante, la punerea în evidenţă a funcţionării pompelor pentru lichide, la dilatarea lichidelor şi gazelor etc., devin mult mai clare şi accesibile, dacă se colorează apa. Cînd fenomenul constă în schimbarea poziţiei sau nivelului (la măsurarea temperaturilor, la dilatarea lichidelor etc.) studenţii au fost îndrumaţi să folosească inele de cauciuc, marcînd cu ele poziţiile comparate.

Este extrem de util ca studenţii să identifice un aparat sau o trusă şi să-l pună în funcţiune, folosind eventual broşura însoţitoare, cu note explicative. În acest scop s-a pus la dispoziţia studenţilor trusa pentru lucrări practice de mecanică, seria de tuburi Toricelli, trusă pentru experienţe de fenomene moleculare, set de planşe pentru experienţe electrice, camera Wilson etc. Studenţii au dovedit pasiune pentru astfel de îndeletniciri.

Cu scopul de a obişnui fiecare student să se orienteze într-un laborator didactic, să cunoască aparatura, să monteze singur lucrări, li s-a acordat în timpul lucrărilor şi o oarecare independenţă. Studenţii au participat, în felul acesta, mai viu, mai activ la lucrări, fiind nevoiţi ca

să rezolve singuri probleme ce le impune montarea sau alegerea aparaturii adecvate experienței (exemplu : ce rezistență trebuie să aibă un reostat introdus într-un anumit circuit, ce domeniu de măsură este necesar unui instrument pentru a nu se defecta în circuit etc.). În asemenea ocazii studenții au dovedit îndemînare în mînuirea judicioasă a aparaturii, au rezolvat problemele în mod variat, cu spirit analitic și inițiativă.

Prezentînd asemenea truse studenților, s-a insistat asupra experiențelor, care pot fi efectuate cu aparatura ce o cuprind. Astfel s-a arătat că folosind trusa pentru experiențe moleculare putem prezenta elevilor capilaritatea, mișcarea browniană, tensiunea superficială ș.a. Studentul fiind pus în legătură cu realitatea viitoarei sale profesiuni, învață, care anume aparatură trebuie comandată, pentru a-și înzestra laboratorul cu materialul didactic de primă urgență. Aparatura trebuie apreciată după calitățile ei, de asemenea să posede și un exterior tehnico-estetic satisfăcător.

Pentru asigurarea bazei materiale a laboratorului de fizică al școlii, studenții sînt informați că profesorilor de fizică li se cere o continuă preocupare pentru procurarea de materiale și aparatură. Este bine ca profesorii să stabilească legături cu întreprinderile industriale din localitate și să adune piese care le pot fi de folos, dar care pentru întreprinderea respectivă nu mai prezintă valoare de întrebuințare. Un întrerupător, piese pentru elemente Leclanché, sîrme pentru legături electrice, lentile, oglinzi sferice, etc., sînt piese ce se pot procura în acest fel și se pot folosi cu succes în executarea multor experiențe. Altă posibilitate de a deveni posesori de aparatură este confecționarea ei cu ajutorul elevilor, această muncă putînd fi inclusă în programul cercurilor de fizică. Studenții au fost informați amănunțit despre felul cum poate fi confecționat cu mijloace proprii un dispozitiv pentru punerea în evidență a tensiunii superficiale, un calorimetru, un higrometru cu fir de păr, un electroscop, un reostat cu cursor etc. Multe din aceste dispozitive studenții le-au putut observa direct, lucrînd cu ele în cadrul laboratorului de tehnica experiențelor didactice de fizică. Ele au fost confecționate de foștii studenți ai universității din Timișoara, în cadrul atelierului didactic.

Insistînd permanent ca explicațiile ce însoțesc fenomenul să fie clare, corecte, neîncărcate, s-a observat că unii studenți au fost înclinați, la început, să dea explicații prea amănunțite, umbrind uneori esențialul cu prea multe detalii. Demonstrînd studenților că numai cunoașterea sintetică și concisă poate fi de folos, s-a atras atenția că în predarea fizicii profesorul trebuie să aibă în atenție trecerea de la lumea fizică la procesele fiziologice și spirituale ale elevilor.

Tehnica experiențelor didactice de fizică ocupă un loc special printre numeroasele activități de laborator ale studenților de la secția fizico-chimie a facultăților de fizică, fiind o îndeletnicire legată direct de viitoarea lor profesiune. Spre deosebire de lucrările practice de la alte discipline de fizică și chimie, unde sincronizarea cu cunoștințele dobîndite la cursurile predate nu este posibilă, aici în schimb conținutul lucrărilor este în întregime și bine cunoscut de studenți. La celelalte lucrări practice se insistă cu precădere asupra fondului științific, asupra obținerii unor rezultate cît mai exacte și mai puțin asupra punerii în evidență în mod cît mai simplu a unui fenomen sau a tehnicii montării aparaturii (aparatul fiind la multe lucrări gata montat, contribuția studentului rezumîndu-se doar la măsurarea propriu-zisă). La tehnica experiențelor didactice de fizică se pune accent pe elemente fundamentale, pe fenomene primare.

Recapitularea și adîncirea fenomenelor simple, dar fundamentale în cadrul orelor de laborator este pentru studenți extrem de folositoare.

Utilitatea acestui gen de lucrări practice iese în evidență și cu ocazia „surprizelor" furnizate sporadic de unii studenți, care știu poate să scrie corect ecuațiile lui Maxwell, Lagrange sau Schrődinger dar au „uitat" definiția impulsului, nu știu ce sînt razele catodice sau rămîn consternați în fața celui mai simplu aparat de proiecție, pe care nu știu de unde să-l apuce. Aceste exemple (care sînt reale), subliniază și mai mult oportunitatea acestor lucrări și demonstrează cum ele pot contribui la descoperirea și apoi la înlăturarea lacunelor în pregătirea studenților.

Profesorul conștient de multiplele sarcini care se pun în fața pedagogului, din cauza vertiginoasei dezvoltări a științelor în general și a fizicii în special, trebuie să găsească în observarea fenomenelor, în căutarea conexiunii lor cauzale, în generalizarea lor, în traducerea relațiilor găsite în constructivitatea tehnică, deci în metoda cercetării științifice, un sprijin valoros de neînlocuit. Numai cu aceste metode determinăm elevul să privească adînc în imensitatea realității și apoi să poată reda complexitatea fenomenului studiat.

Profesorul trebuie să aibă spirit analitic, să fie multilateral interesat de obiectul studiului fizicii, să se poată situa cu răbdare în unghiuri diferite pentru a-și confrunta investigațiile și a înfățișa apoi elevilor un tablou cît mai complet al lumii fenomenelor fizice. În toate lecțiile predate profesorul trebuie să pună ceva din sufletul său entuziast, setos de cunoaștere.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Bînă Olimpia, Lungu Ion, Pană C-tin*: Lucrări practice de fizică, Editura didactică și pedagogică, București, 1963.

[2] *Bakușinski V. N.*: Organizarea lucrărilor în laboratorul de fizică din școala medie, Editura Cartea rusă, București 1950.

[3] Prof. *D. Blumen*: Lucrări de laborator la fizică. Mecanică, Editura de Stat didactică și pedagogică, București 1960.

[4] *I. Sabetay*: Leonardo da Vinci, Editura Meridiane, București 1967.

I.P.I. — c. 3850

46 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VI

11

NOIEMBRIE 1969

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7, BUCUREȘTI–46, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

asist. *Rodica Moldovan* Univ. București

1. Metode de determinare a tensiunii superficiale a lichidelor 401

St. Vădeanu, M. Racz. Cluj

2. Asupra construirii unui interferometru ultrasonic cu unde staționare 411

Iliescu Traian. I.M.F. Cluj

3. Considerații privind momentele nucleare și studiul lor spectroscopic 416

C. Onu și *V. Munteanu* Iași

4. Rezolvarea circuitelor electrice și electronice cu ajutorul grafurilor 423

prof. *M. F. Ivanov*, București

5. Învelișul electronic al atomilor 432

Prof. dr. docent *T. Ionescu* și ing. *I. Gh. Constantinescu* București

6. Îngrășăminte ionitice. Fixarea amoniului și potasiului pe vermiculit 438

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Korner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul VI nr. 11 noiembrie 1969

METODE DE DETERMINARE A TENSIUNII SUPERFICIALE A LICHIDELOR

de *RODICA MOLDOVAN*
Catedra de Fizică Moleculară, Universitatea Bucureşti.

Proprietatea de bază a suprafeţei lichidelor este tendinţa acesteia de a se contracta, măsurată de tensiunea superficială. S-ar părea că această tendinţă este legată de existenţa unei „suprafeţe libere" a lichidelor, care se comportă ca o membrană elastică în extensiune. Deoarece gazele nu prezintă suprafaţă liberă s-ar ajunge astfel la concluzia că ele nu au o tensiune superficială. În realitate suprafaţa de separaţie între un lichid şi un gaz este o simplă aparenţă, iar trecerea de la lichid la gaz se efectuează treptat dar rapid prin intermediul unei zone de trecere. Tensiunea superficială care este rezultatul coeziunii moleculare, trebuie să existe atît la lichide cît şi la gaze reale.

Metodele de determinare a tensiunii superficiale sînt clasificate în general în metode statice şi dinamice după cum folosesc suprafeţe nemişcate sau în continuă reînoire. Clasificarea aceasta este însă foarte relativă căci după natura lichidului studiat o aceeaşi metodă poate servi la determinări de tensiune statică sau dinamică.

O măsurătoare de tensiune superficială se consideră statică atunci cînd se efectuează asupra unei suprafeţe în echilibru termodinamic; timpul necesar pentru atingerea acestui echilibru depinde de natura lichidului studiat, putînd varia în limite foarte largi, de la fracţiuni de secundă pînă la timpi de ordinul orelor. Pentru lichidele a căror suprafaţă ajunge rapid în stare de echilibru (lichide pure şi soluţii care se abat puţin de la idealitate) măsurătorile de tensiune superficială statică se efectuează cu ajutorul tuturor metodelor în care intervin suprafeţe nemişcate sau în mişcare lentă. Cele mai precise metode din această categorie se bazează pe măsurarea diferenţei de presiune dintre partea concavă şi cea convexă a suprafeţei de separaţie şi în cele mai multe cazuri se rezumă la măsurarea presiunii hidrostatice la suprafaţa curbă a lichidului. Între aceste metode se află metoda ascensiunii capilare, a presiunii maxime în bulă, cea stalagmometrică şi a picăturii nemişcate. Alte metode, mai puţin precise dar mai comode datorită rapidităţii măsurătorilor, constau din măsurarea forţelor necesare întinderii sau ruperii peliculelor de lichid.

La formarea unei noi suprafeţe, stratul superficial are în momentul formării lui aceeaşi compoziţie ca şi masa lichidului. Dar sistemul nu se află în echilibru termodinamic. Din momentul formării suprafeţei şi pînă în momentul stabilirii echilibrului, distribuţia moleculelor în stratul superficial variază continuu. În consecinţă tensiunea superficială variază între o valoare iniţială numită tensiune superficială dinamică pură şi

tensiunea superficială în starea de echilibru. Toate valorile intermediare se numesc tensiuni superficiale dinamice. Metodele de măsură a tensiunilor dinamice trebuie să permită să se stabilească curba de evoluție a tensiunii în funcție de vîrsta suprafeței. Pentru măsurarea tensiunilor superficiale dinamice este necesar, prin urmare să se aleagă astfel de metode încît să se facă măsurătoarea înainte ca suprafața lichidului să atingă starea de echilibru. Pentru lichidele ce ating starea de echilibru într-un timp îndelungat (ex. soluțiile de substanțe tensioactive) sînt bune oricare dintre metodele enumerate mai înainte. Pentru lichidele a căror stare de echilibru este atinsă în fracțiuni de secundă, măsurătorile de tensiuni dinamice trebuie efectuate cu ajutorul unor metode de curgere. Noua suprafață se creează prin scurgerea lichidului printr-un orificiu. Vîrsta suprafeței se determină din viteza de curgere și din distanța parcursă de la orificiu. Măsurînd tensiunea superficială în diverse puncte ale jetului se obține variația tensiunii superficiale cu vîrsta suprafeței. Se pot distinge două moduri de a măsura tensiunile dinamice. Primul se referă la observarea formei unei suprafețe în mișcare, al doilea la măsurarea tensiunii superficiale pe o suprafață mereu împrospătată.

După cum rezultă din cele spuse mai înainte, o încercare de clasificare a metodelor de măsură a tensiunii superficiale în metode statice și dinamice nu își are locul. În cele ce urmează se va adopta o clasificare în metode fără curgere și metode de curgere.

I. METODE FĂRĂ CURGERE.

Ecuația suprafeței meniscului unui fluid, care este o figură de revoluție în jurul unei axe verticale este dată de :

$$\frac{1}{\rho/b} + \frac{\sin\varphi}{x/b} = 2 + \frac{z}{b}\beta \qquad (1)$$

unde notațiile corespund celor din fig. 1. Axa de revoluție este verticala OO', punctul O este origina coordonatei z, iar x este distanța de la suprafață la axa OO'. Mărimea ρ este raza de curbură a curbei în punctul O în planul figurii, iar b este valoarea razei de curbură în punctul O. Mărimea β este un parametru ce depinde de tensiunea superficială, de densitățile mediilor pe care le separă meniscul și de b. Ecuația fundamentală (1) a fost rezolvată prin dezvoltare în serie de către Bashforth și Adams[1]. Autorii au elaborat tabele foarte amănunțite care dau cu mare precizie valorile lui x/b, z/b și V/b^3 pentru valorile parametrului β cuprins între 0,1 și 100 și ale lui φ de la 0° la 180° din 5° în 5°. Mărimea V este volumul mărginit de suprafața dintre vîrful meniscului și orizontala la distanța z de vîrf.

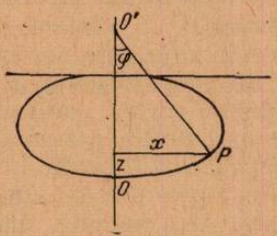


Fig. 1

Tabelele lui Bashforth și Adams au fost îmbunătățite de către Staicopolus care a rezolvat ecuația (1) cu ajutorul mașinilor electronice de calcul și a obținut tabele conținînd valori precise și detaliate ale coordonatelor punctelor de pe suprafața meniscului, ale centrului de greutate al secțiunii picăturii, aria suprafeței și volumul ei în funcție de parametrii de formă.

Soluțiile ecuației diferențiale (1) sînt folosite într-o serie de metode precise de determinare a tensiunii superficiale.

a. Metoda capilară. Metoda capilară constă în determinarea ridicării sau coborîrii lichidelor în tuburi înguste, capilare. Deoarece meniscurile ce apar în tuburi capilare nu pot fi considerate sferice decît într-o primă aproximație, calculul tensiunii superficiale cu ajutorul ascensiunii capilare trebuie să folosească soluțiile ecuației (1) pentru forma meniscului. Sugden [2], folosind tabelele lui Bashforth și Adams a calculat o serie de tabele ce permit calculul ascensiunii capilare pornind de la aproximația de ordinul zero dată de :

$$a^2 = rh = \frac{2\sigma}{g(D_1 - D_2)} \tag{2}$$

în care r este raza capilarului și h ascensiunea lichidului, σ este tensiunea superficială, g este accelerația gravității și D sînt densitățile mediilor în contact.

Metoda capilară, fiind metoda cu teoria cea mai precisă, a fost și cea mai bine studiată din punct de vedere experimental. Detaliile pentru atingerea unei înalte precizii experimentale au fost studiate amănunțit de Richard și Combs [3], Richard și Carver, Harkins și Brown. Ei au arătat că principalele erori experimentale au următoarele cauze :

— Înălțimea coloanei de lichid trebuie să se măsoare în raport cu nivelul unei suprafețe plane ce comunică cu capilarul. Folosirea unor vase de diametru minim mai mic decît 40 mm necesită corecții de ascensiune capilară.

— În determinări precise este neapărat necesară o calibrare precisă a capilarului ca și determinarea exactă a razei acestuia. În plus suprafața exterioară a capilarului trebuie să fie perfect cilindrică pentru a se evita denaturarea optică a poziției meniscului.

— În privința elipticității secțiunii capilarului, Richard și Carver au arătat că aceasta nu este un factor generator de erori de prim ordin.

— Unghiul limită al lichidului cu sticla trebuie să fie nul. Pentru cele mai multe lichide organice și apă această condiție este îndeplinită la curățirea perfectă a capilarului. Nici erorile provenite din abaterea unghiului limită de la valoarea nulă nu sînt de primă importanță. Deoarece însă valoarea unghiului limită poate varia mult din cauza evaporării rapide sau la ascensiunea lichidului în tub, înălțimea ascensiunii capilare se măsoară în atmosferă saturată și la meniscuri care se retrag.

Diversele metode experimentale descrise în literatură se preocupă în primul rînd de asigurarea îndeplinirii cît mai comode a primelor două condiții enumerate mai înainte. Astfel calibrarea capilarului este înlocuită cu măsurarea razei sale într-un singur punct, în dispozitive în care, fie că se poate schimba poziția capilarului, fie că se variază presiunea deasupra capilarului. Cunoașterea densității lichidului este înlăturată în metoda cu capilar orizontal. Înlăturarea dificultăților legate de determinarea ascensiunii capilare în tuburi largi se face folosind aparate ce conțin două tuburi capilare de diametre diferite [2]. Deasemenea se descriu în literatură micrometode capilare care permit folosirea unor cantități de lichid de numai 10^{-6} ml.

Metoda ascensiunii capilare nu este des folosită la determinarea tensiunii superficiale a metalelor topite din cauza dificultăților în determinarea unghiului de contact dintre capilar și metalul topit. O analiză

critică a metodelor de determinare a tensiunii superficiale a metalelor topite se găsește în lucrarea lui Flint [4].

Metoda ascensiunii capilare este cea mai precisă metodă de determinare a tensiunii superficiale, iar rezultatele obținute cu ea sînt folosite ca standarde. Inconvenientele principale ale acestei metode constau în durata mare a determinărilor și necesitatea unghiului de contact nul.

b. *Metoda presiunii maxime în bulă.* Metoda se bazează pe măsurarea presiunii necesare pentru desprinderea unei bule de gaz formate în lichidul de studiat la extremitatea unui tub vertical cufundat în acesta. Meniscul bulei formate este descris de ecuația (1) în cazul unui tub vertical cu orificiul circular. Dacă se măsoară presiunea cu ajutorul unui manometru ce folosește lichidul de studiat, atunci raza capilarului, r, denivelarea manometrului, h, și tensiunea superficială σ, sînt legate în prima aproximație prin relația (2), aproximație valabilă în cazul tuburilor foarte înguste ($r/a \ll 0{,}05$). Calculul tensiunii superficiale în aproximații superioare se face folosind tabelele lui Sugden [5].

Sursele principale de erori din această metodă provin în primul rînd din neșlefuirea corectă a capilarului și curățirea lui incomplectă. Deasemenea măsurarea adîncimii de cufundare a capilarului în lichid este o măsurătoare care nu se poate face cu o precizie mai mare de 0,1 mm și deci duce la erori mari. Altă sursă importantă de erori apare din cauza curburii suprafeței lichidului în vasul în care este cufundat capilarul atunci cînd acesta are un diametru mai mic de 3 cm.

O serie de aparate care folosesc un singur tub, înlătură necesitatea cunoașterii adîncimii de cufundare a acestuia, folosind drept manometru chiar vasul rezervor în care se formează bulele. Un astfel de aparat este cel realizat de Lazarev și Perșicov. Prin măsurarea diferenței de nivel dintre vîrful capilarului și suprafața lichidului de studiat aflat într-un vas comunicant cu vasul în care se formează bulele, se află direct presiunea suplimentară necesară formării bulei. Acest aparat prezintă avantajul lucrului în atmosferă saturată cu vaporii lichidului de studiat.

Bula se formează în majoritatea cazurilor prin adsorbție, dar există variante în care ea se formează prin suflare atunci cînd se folosesc gaze inerte pentru formarea bulelor. Obținerea micii creșteri de presiune, necesară formării bulei este realizată prin conectarea tubului capilar la un rezervor de gaz inert, care este apoi încălzit foarte ușor. O altă perfecționare a metodei se referă la înregistrarea automată a presiunii citite la manometru. Pentru aceasta, lichidul manometric este iluminat interior și nivelul său este „privit" de un fotoelement. Semnalul electric dat de fotoelement, în prealabil amplificat, servește la înregistrare. Metoda presiunii maxime în bulă a fost folosită cu succes la determinarea tensiunii superficiale a metalelor topite ca și a soluțiilor de polimeri.

Metoda bulei este caracterizată prin precizie, rapiditate, independență de condițiile de umectare ale capilarului. Dezavantajul ei principal constă în necesitatea efectuării măsurătorilor în prezența unui gaz.

c. *Metoda stalagmometrică.* Metoda, a cărei denumire provine de la numele aparatului folosit în acest scop, constă din măsurarea volumului sau greutății unei picături de lichid ce se formează la capătul unui tub vertical.

În forma sa inițială, formula de calcul a greutății picăturii se baaz pe presupunerea că tensiunea superficială, acționînd vertical pe marginea tubului, echilibrează greutatea W a picăturii:

$$W = 2\pi r\sigma \qquad (3)$$

unde r este raza conturului de pe care se desprinde picătura.

Studiul ulterior a arătat că formula (3) este afectată de erori relative ce pot merge pînă la 40 %, din cauză că ruperea picăturii nu se face de la marginea de care este prinsă de vîrful stalagmometrului ci mai jos, după ce se produce o gîtuire a ei (fig. 2). În plus, la rupere, picătura se desface dînd naștere la două picături, una mică și alta mare.

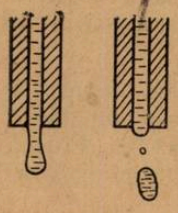


Fig. 2

Teoria completă a metodei ar trebui să lege greutatea părții care se rupe din picătură, de greutatea totală a picăturii nestaționare, chiar înainte de rupere. În regiunea determinărilor obișnuite Lohnstein a rezolvat problema cu precizie de 4 %. Dunken, ducînd mai departe calculele a obținut o precizie de 1 %.

Pentru scopuri practice problema corecțiilor formulei (3) a fost rezolvată de Harkins și Brown. Ei au considerat că picăturile geometric asemenea, se rup în aceleași stadii ale formării lor. O picătură ce se formează la capătul unui vîrf perfect circular și orizontal este o figură de rotație în jurul unei axe verticale și forma ei poate fi caracterizată de raportul a două dimensiuni ale sale. Ei au ales ca raport ce caracterizează picătura pe $r/V^{1/3}$, unde V este volumul părții desprinse a picăturii. Deoarece forma picăturii ce atîrnă determină ce fracțiune din ea va cădea, atunci greutatea picăturii ce cade este:

$$W = 2\pi r\sigma F\,(r/V^{1/3}) \qquad (4)$$

Valorile funcției F pentru diverse valori ale lui $r/V^{1/3}$ au fost determinate de Harkins și Brown prin măsurarea greutății unor picături de benzen și apă, care cădeau dintr-o serie de 28 vîrfuri de diverse raze cuprinse între 1 cm și 0,1 cm și apoi comparînd tensiunea superficială cu cea obținută prin metoda ascensiunii capilare. Tabelarea factorului de corecție F a fost complectată ulterior [6].

Cerința fundamentală a unui stalagmometru de precizie este circularitatea muchiei de pe care se prelinge picătura și perfecta ei șlefuire în unghi de 90°, fără ciuntituri. Tehnica prelucrării vîrfului a fost descrisă de Harkins și Brown. O nouă tehnică este descrisă de Long și Wilke [7]. O altă condiție importantă pentru realizarea unor determinări precise este formarea suficient de lentă a picăturilor. Harkins și Brown au stabilit că pentru apa picurată dintr-un stalagmometru de rază 2,5 mm, greutea picăturilor devenea constantă numai cînd timpul lor de formare întrecea 10 minute. Pentru măsurători precise este deasemenea necesară eliminarea cît mai completă a vibrațiilor.

Dispozitivele experimentale folosesc fie cîntărirea unui număr de 20—30 picături, fie măsurarea volumului unei picături cu mare precizie. Ele urmăresc să dea posibilitatea formării foarte lente a ultimului stadiu al picăturii și formării rapide a primelor stadii, astfel ca timpul total de formare al picăturii să nu depășească 1 minut. Brown și McCormick au imaginat un stalagmometru cu vîrf conic. Ei au arătat că atunci cînd

unghiul limită dintre lichid și con este același pe toată suprafața conului, toate picăturile formate pe un con de un unghi dat sînt asemenea. Metoda devine astfel o metodă relativă, iar

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{m}{m_0}\right)^{2/3} \left(\frac{D}{D_0}\right)^{1/3} \tag{5}$$

unde mărimile cu indicele 0 se referă la lichidul de referință.

Între perfecționările metodei se numără adaptarea la stalagmometru a unor dispozitive pentru numărarea automată a numărului de picături folosind fotorezistențe sau celule fotoelectrice [8].

Sharma a prezentat un stalagmometru perfecționat. Aparatul cuprinde un sistem bine pus la punct pentru termostatarea picăturii, precum și posibilitatea reglării fine a vitezei de curgere a fluidului. Forma specială a orificiului stalagmometrului permite formarea unor picături fără prezența unor picături satelite.

Metoda stalagmometrică a fost folosită în mică măsură la metale topite, deși prezintă avantajul formării unei suprafețe noi odată cu fiecare picătură. Ea a fost folosită la măsurarea tensiunii superficiale a manganului topit și pentru alte metale greu fuzibile. Această metodă este precisă și nu necesită aparatură complicată, greu de realizat.

d. Metoda picăturii statice. Această metodă se bazează pe determinarea dimensiunilor unei picături sau bule statice. Se cunosc două variante ale metodei după cum picătura este așezată sau suspendată de un suport. Teoria metodei este bazată pe ecuația (1).

Metoda picăturii așezate (sessile drop) folosește determinarea diametrului ecuatorial ($2r$) și a înălțimii picăturii măsurată de la acest diametru (h) pentru aflarea tensiunii superficiale. Deoarece în punctul de diametru maxim, φ este egal cu 90° (tangenta la picătură este verticală) și cunoscîndu-se r/h, se folosesc tabelele lui Bashforth și Adams pentru aflarea constantei capilare a^2 și de aici a lui σ, conform formulei (2). În acest mod s-a obținut [9] formula comodă de calcul:

$$\sigma = \frac{(2r)^2}{H} g (D_1 - D_2) \tag{6}$$

unde valorile lui $1/H$ în funcție de r/h sînt tabelate pentru $1{,}140 \leqslant r/h \leqslant 2{,}009$. Pentru scopuri practice cînd rapiditatea determinărilor primează asupra preciziei acestora, există o metodă grafică de aflare a tensiunii superficiale atunci cînd se determină r și h.

Una dintre perfecționările metodei este legată de evitarea măsurării parametrului h, care din cauza dificultăților de localizare a planului secțiunii orizontale de suprafață maximă, duce la erori de 1—3% în măsurarea tensiunii superficiale. Parametrul h este înlocuit de parametrul h' care reprezintă înălțimea punctului de intersecție a tangentei la picătură pentru punctele de φ dat, măsurată de la polul picăturii. O altă variantă perfecționată a metodei folosește fotografia unei singure picături pe care o compară cu graficul picăturii teoretice construite cu ajutorul tabelelor lui Bashforth și Adams. Folosind măsurarea dimensiunilor picăturilor în cca. 10 puncte, se elimină din calcule picăturile lipsite de simetrie cilindrică. Folosind ecuația precisă a lui Staicopolus, Thorton [10] a determinat tensiunea superficială folosind picături și bule

foarte mici. Cu ajutorul unui microscop de interferență el a determinat din raza inelelor formate, direct r și b, evitînd determinarea lui h.

Dezvoltarea acestei metode se datorește folosirii ei la determinarea tensiunii superficiale a metalelor lichide nevolatile [11]. Metoda este folosită cu succes la studiul variației tensiunii superficiale a soluțiilor pe intervale lungi de timp [12] fiind poate cea mai adecvată metodă acestui scop.

Metoda picăturii suspendate folosește pentru determinarea tensiuni superficiale, dimensiunile unei picături ce atîrnă. Într-o variantă perfecționată Winkel [13] folosește drept factor de formă raportul diametrului maxim și minim al picăturii, $R = d_{max}/d_{min}$, și calculează tensiunea superficială din relația:

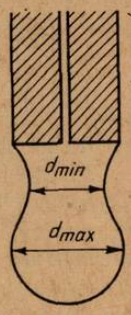


Fig. 3

$$\sigma = \frac{1}{H} d_{max}^2 g (D_1 - D_2) \qquad (7)$$

unde valorile lui H în funcție de R sînt tabelate de același autor. Metoda a fost aplicată cu succes la determinarea tensiunii superficiale a metalelor greu fuzibile. Ea este studiată în detaliu de Flint și de alți cercetători.

B. METODE DE DESPRINDERE

Tensiunea superficială se poate determina prin măsurarea forței care trebuie aplicată pentru desprinderea diverselor corpuri solide de pe suprafața lichidului. La ridicarea lentă a unui corp solid de pe suprafața unui lichid se observă că, atunci cînd lichidul udă corpul, împreună cu corpul se ridică și o anumită cantitate de lichid. Forma și volumul acesteia depind de forma corpului desprins, de tensiunea superficială a lichidului și de densitatea acestuia. La o anumită înălțime pelicula de lichid ridicată deasupra nivelului normal devine instabilă și se desprinde de corp. Forța necesară pentru ridicarea corpului pînă la înălțimea de desprindere, este egală cu greutatea corpului, plus greutatea lichidului ridicat și forța necesară pentru întinderea suprafeței peliculei. Măsurarea acestei forțe face posibilă determinarea tensiunii superficiale. Teoria elementară a acestui fenomen, egalează forța de desprindere cu produsul tensiunii superficiale prin perimetrul total al corpului udat. Pentru folosirea desprinderii unei plăcuțe fine verticale (metoda Wilhelmy), Jordan și Lane [14] au dedus termodinamic riguros formula ce leagă tensiunea superficială (σ) și unghiul limită (θ) dintre lichid și placă, de forța F ce trebuie aplicată pe verticală pentru păstrarea plăcuței în stare de echilibru și mărimile ce caracterizează plăcuța (lungimea a și grosimea b):

$$\sigma \cos \theta = \frac{F - (m - B) g}{2 (a + b)} \qquad (8)$$

În formula (8) m este masa plăcuței și B este o corecție în care se ține seama de cufundarea parțială a plăcuței în lichid. Autorii au studiat influența rugozității plăcuței și a abaterii ei de la poziția verticală asupra formulei (8).

Aparatele folosesc de obicei o balanță de torsiune pentru măsurarea forței. Metoda a fost folosită la măsurarea tensiunii superficiale a sodiului lichid ca și pentru măsurarea variației tensiunii superficiale cu timpul [15].

Metoda de desprindere, cel mai des folosită constă în detașarea unui inel de pe suprafața lichidului. Teoria elementară stabilește că valoarea forței de desprindere P a inelului de rază R este :

$$P = G + 4\pi R\sigma \tag{9}$$

unde G este greutatea inelului și s-a ținut seama de faptul că pelicula are două fețe neglijîndu-se grosimea sîrmei.

Studii experimentale îngrijite ale metodei au fost făcute de Harkins și Jordan [16], care au căutat un factor de corecție empiric pentru formula (9), ce trebuie să depindă în general de raza inelului R, raza sîrmei r, volumul de lichid V ridicat de inel deasupra nivelului plan și înălțimea de ridicare a inelului deasupra acestui plan, h. Determinarea forței de desprindere (forța maximă de întindere) reduce numărul de variabile independente de care depinde corecția, astfel că forța netă de desprindere (Mg) este dată de :

$$Mg = 4\pi R\sigma\, f(R^3/V,\ R/r) \tag{10}$$

Valorile funcției f sînt tabelate din determinări experimentale de către Harkins și Jordan [16]. Teoria detailată a metodei a fost făcută de Freud și Freud.

Condițiile pentru ca metoda să dea rezultate precise sînt : forma inelului trebuie să fie cît mai apropiată de cea circulară, sîrma calibrată, lipitura cît mai mică și suprafața inelului cît mai plană. În plus trebuie luate măsuri speciale pentru evitarea vibrațiilor aparatului și ondulațiilor suprafeței lichidului. Presupunerea unei perfecte udări a inelului de către lichid cere o foarte bună curățire a acestuia.

Avantajele acestei metode constau în simplitatea și rapiditatea determinărilor. Din această cauză metoda este foarte răspîndită și deseori automatizată. Ea a fost în mică măsură aplicată la metalele lichide din cauza necesității unui unghi de contact nul între inelul desprins și lichid.

II. METODE DE CURGERE.

Metodele de curgere au fost clasificate în două tipuri : metode în care tensiunea se determină din forma suprafeței în curgere și metode în care aceasta se determină prin alte mijloace pe o suprafață plană în continuă împrospătare. Din prima categorie fac parte metoda jetului vertical pe un obstacol, metoda jetului oscilant, metoda jetului simplu, metoda pînzei de lichid (flowing sheet method). Din a doua categorie face parte metoda debordării.

A. METODE BAZATE PE STUDIUL FORMEI SUPRAFEȚEI LICHIDULUI ÎN CURGERE

a. Metoda jetului vertical pe un obstacol. Dacă un jet vertical de lichid cade pe un obstacol ce poate fi un balon de sticlă sau o suprafață orizontală din același lichid, se obțin unde staționare pe suprafața jetului în vecinătatea obstacolului. Măsurînd lungimea de undă λ a undelor formate, viteza v a jetului într-un punct în care raza medie a cilindrului

format de jet este a, se poate calcula tensiunea superficială. Ecuația completă a fenomenului, dată de Wada [17] este:

$$v^2 = 2\pi\sigma/D\lambda\left(1 - \frac{\lambda^2}{4\pi^2 a^2}\right)\frac{I_1\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)}{I_0\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)} \qquad (11)$$

unde D este densitatea lichidului și I_0, I_1 sînt funcții Bessel.

Metoda permite determinarea tensiunii superficiale dinamice, pentru vîrste ale suprafeței reduse.

b. Metoda jetului oscilant. Dacă se proiectează orizontal, sub presiune constantă un jet de lichid dintr-un orificiu de formă eliptică el va tinde, datorită existenței tensiunii superficiale, să ia o formă cilindrică. Din cauza inerției, secțiunea jetului liber va începe însă să oscileze între două secțiuni eliptice orientate perpendicular, trecînd prin forma circulară (fig. 4). Calculul tensiunii superficiale se face folosind lungimea de undă λ a fenomenului (vezi fig. 4), viteza jetului și raza acestuia în punctul în care secțiunea sa este circulară. Există două metode diferite de calcul a tensiunii superficiale: metoda lui Bohr și cea a lui Addison [18]. Nu are rost să se compare valoarea teoretică a celor două metode deoarece se pare că diferența lor provine din modul de prelucrare a capilarului. Sutherland a arătat că în anumite condiții formula lui Bohr este mai comodă decît cea a lui Addison. Rezultate interesante, folosind această metodă a obținut Hommelen [19], iar Defay și Pétré au introdus corecții.

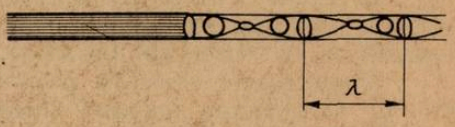


Fig. 4.

Metoda jetului oscilant este o metodă ce permite determinări corecte de tensiune dinamică pentru vîrste ale suprafeței cuprinse între 0,1 s și 0,001 s.

c. Metoda jetului simplu. O altă metodă de curgere se bazează pe dependența de tensiunea superficială a formei unei coloane de lichid ce cade printr-un orificiu circular. Din cauza măririi vitezei de cădere a lichidului pe măsura depărtării sale de orificiu, are loc o îngustare a secțiunii jetului, corespunzătoare legii lui Bernoulli. Tensiunea superficială se opune acestei contracții, astfel că în final îngustarea jetului este mai mică. Determinînd experimental forma reală a jetului și calculînd forma sa în lipsa efectului superficial se poate afla tensiunea superficială [20].

d. Metoda pînzei de lichid. La ciocnirea a două pînze coaxiale de lichid, de secțiune circulară, în punctul de ciocnire se formează o pînză de lichid circulară. Deoarece în calculul dimensiunii pînzei intră tensiunea superficială se poate calcula numai o tensiune superficială medie, corespunzătoare vîrstei medii a suprafeței. Aceasta împreună cu dificultățile experimentale ale metodei constituie deficiențele metodei.

e. Metoda suprafeței debordante. Metoda constă în măsurarea tensiunii superficiale pe o suprafață ce se împrospătează continuu prin debordare. Lichidul conținut într-o pîlnie este continuu adus în aceasta prin ajutajul ei inferior. Vîrsta medie a suprafeței va fi cu atît mai mică cu cît debitul lichidului este mai mare. Această vîrstă este de ordinul zecimilor de secundă. Tensiunea superficială pe această suprafață se

măsoară printr-o metodă de desprindere [21]. Studiul detaliat făcut de Defay [22] a arătat că comportarea suprafeţei în continuă extensiune este extrem de complexă, ceea ce face aproape imposibilă evaluarea vîrstei suprafeţei.

Concluzii

În urma trecerii în revistă a diverselor metode de măsură a tensiunii superficiale se poate spune că în alegerea uneia sau alteia dintre ele trebuie să se ţină seama de precizia dorită a măsurătorilor, natura lichidului, scopul urmărit şi alte condiţii cum sînt rapiditatea măsurătorii sau accesibilitatea aparaturii. Pentru determinări foarte precise, efectuate asupra unor lichide pure sau soluţii normale a căror unghiuri limită cunoscute cu sticla să fie nule, metoda ascensiunii capilare cu folosirea tabelelor lui Sugden este cea mai bună. În măsurători aproape la fel de precise dar mai rapide şi necesitînd aparatură mai puţin complicată sînt adecvate metoda presiunii maxime în bulă în varianta lui Sugden şi cea stalagmometrică cu corecţiile lui Harkins.

Numeroasele cercetări din ultimii ani asupra metalelor topite au dus la dezvoltarea metodei picăturii statice, foarte potrivită acestor materiale, dar care nu avea o precizie comparabilă cu cea a metodelor mai sus citate.

Natura lichidului precum şi scopul urmărit, determinări statice sau dinamice, formează o condiţie importantă în alegerea metodei de măsură. Astfel pentru măsurarea tensiunilor superficiale dinamice pentru suprafeţe de vîrstă sub 1 s este necesară o metodă de curgere, în timp ce pentru vîrste mai mari se folosesc, metoda presiunii maxime în bulă, cea de desprindere sau chiar metoda picăturii statice. Metoda ascensiunii capilare este puţin adecvată studiului evoluţiei temporare a suprafeţei.

BIBLIOGRAFIE

1. *F. Bashforth* şi *I. C. Adams* „An atempt to test the capilary action" Cambridge, 1883
2. *S. Sugden* J. Chem. Soc. *119*, 1483 (1921).
3. *T. W. Richards* şi *Combs* J. Amer. Chem. Soc. 1965 (1915).
4. *O. Flint* J. Nuclear Materials *16*, 233 (1965).
5. *S. Sugden* J. Chem. Soc. 858 (1922) şi 27 (1924).
6. *J. L. Lando* şi *H. T. Oakley* J. Coll. Interface Scie. *25*, 526 (1967).
7. *S. B. Long* şi *C. R. Wilke* Rev. Sci. Instr. *36*, 8, 1255 (1965).
8. *S. A. Nichitina* şi *A. B. Traubman* Kolloidn. Jur. *23*, 347 (1961).
9. *A. I. Koşevnic*, *M. M. Lubman* şi *N. M. Cusacov* Jur. Fiz. Him. *27*, 12 (1953).
10. *B. S. Thornton* Nature *200*, 4910, 1000 (1963).
11. *S. I. Popel*, *B. S. Ţarevschi* şi *N. K. Dzhemilev* Fiz. Metal. i Metalovedenie *18*, 3, 468 (1964).
12. *R. A. Culman* Docl. Akad. Nauk. SSSR *168*, 1, 149 (1966).
13. *D. Winkel* J. Phys. Chem. *69*, 348 (1965).
14. *D. O. Jordan* şi *J. E. Lane* Austral J. Chem. *17*, 1, 7, (1964).
15. *A. W. Neumann* şi *W. Tanner* Tenside *4*, 7, 220 (1967).
16. *W. D. Harkins* şi *H. F. Jordan* J. Amer. Chem. Soc. *52*, 1751 (1930).
17. *J. Wado* J. Phys. Soc. Jap. *5*, 259 (1950).
18. *C. C. Addison* Nature (London) *171*, 393 (1953).
19. *J. Hommelen* Thesis, Bruxelles 1957.
20. *C. C. Addison* şi *T. A. Elliott* J. Chem. Soc. 2789 (1949).
21. *H. L. Herquet* Thèse Univ. Liège, 1941.
22. *R. Defay*, *Roba Thilly* J. Coll. Sc. Supp. I, 36 (1954).

ASUPRA CONSTRUIRII UNUI INTERFEROMETRU ULTRASONIC CU UNDE STAȚIONARE

de *St. Vădeanu* și *M. Racz, Cluj*

Interferometrul ultrasonic cu unde staționare este un instrument de precizie pentru măsurarea vitezei de propagare a undelor ultrasonice în gaze și lichide.

I. *Teoria interferometrului*

Procesul propagării undelor plane, sonice și ultrasonice, într-un fluid perfect este descris de ecuația:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = v^2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial z^2}\right) \tag{1}$$

unde S este elongația unui punct al mediului, v — viteza de propagare a undelor sonice sau ultrasonice în mediu.

O ecuație analoagă se poate scrie și pentru presiunea sonică sau ultrasonică p:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = v^2\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2}\right) \tag{2}$$

Soluția completă a ecuației (2), în cazul particular al propagării unidirecționale, în direcția axei x, este:

$$p = p_{01}\sin 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{v}\right) + p_{02}\sin 2\pi\nu\left(t + \frac{x}{v}\right) \tag{3}$$

unde ν este frecvența undelor sonice sau ultrasonice. Termenii din partea dreaptă a ecuației (3), corespund undelor plane directe și reflectate, care se propagă una în întîmpinarea celeilalte.

În multe fluide absorbția energiei undelor ultrasonice este mică, mai ales pe distanțe nu prea mari de sursa undelor, așa că putem considera: $p_{01} \approx p_{02} = p_m$.

Reflectarea undelor ultrasonice de un obstacol duce la suprapunerea a două unde plane, care se propagă în sensuri opuse, cu formarea undelor staționare:

$$p = p_m\left[\sin 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{v}\right) + \sin 2\pi\nu\left(t + \frac{x}{v}\right)\right] = 2p_m\cos\frac{2\pi\nu x}{v}\sin 2\pi\nu t \tag{4}$$

unde $A = 2p_m\cos\dfrac{2\pi\nu x}{v}$ este amplitudinea undelor staționare.

La distanțe de sursa undelor, pentru care $\dfrac{2\pi\nu x}{v} = n\pi$, unde n este un număr întreg, $|A| = 2p_m$ — presiunea ultrasonică are un maxim. Ele au loc pentru $x = n\dfrac{\lambda}{2} = 2n\dfrac{\lambda}{4}$, adică la distanțe egale cu numere pare de sferturi ale lungimii de undă. Pentru $\dfrac{2\pi\nu x}{v} = (2n-1)\dfrac{\pi}{2}$, $A = 0$ — presiunea ultrasonică are un minim. Ele au loc pentru $x = (2n-1)\dfrac{\lambda}{4}$ adică la distanțe egale cu numere impare de sferturi de lungimi de undă.

Pe aceste însușiri ale undelor staționare este bazată metoda de măsurare a vitezei de fază a undelor ultrasonice în lichide și gaze cu ajutorul interferometrului ultrasonic cu unde staționare.

Interferometrul cu unde staţionare constă dintr-o placă de cuarţ piezoelectric (1), excitată cu ajutorul unui generator de înaltă frecvenţă (2), pe frecvenţa sa fundamentală. În partea opusă a plăcii de cuarţ, se găseşte un reflector (3), în formă de disc metalic, care se poate deplasa paralel faţă de planul cristalului piezoelectric cu ajutorul unui şurub micrometric (4) (fig. 1).

La deplasarea reflectorului, pe suprafaţa cristalului piezoelectric se stabilesc maxime şi minime ale presiunii ultrasonice. O astfel de reacţie a undelor staţionare pe suprafaţa cristalului piezoelectric care vibrează este echivalentă cu schimbarea periodică a impedanţei electrice a plăcii de cuarţ, şi are drept consecinţă schimbarea corespunzătoare a curentului anodic a generatorului sau a tensiunii pe suprafaţa cristalului. Astfel, la intervale egale cu jumătăţi de lungimi de undă ale deplasării reflectorului, apar maxime pronunţate ale curentului anodic a generatorului (fig. 2).

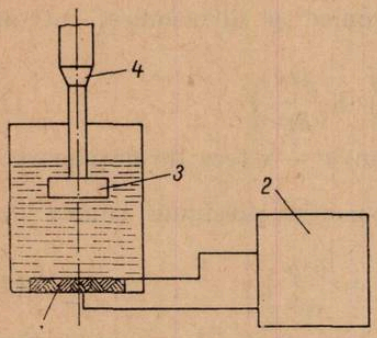


Fig. 1. Schema unui interferometru ultrasonic cu unde staţionare.

Socotind numărul maximelor sau minimelor curentului anodic, adică numărul jumătăţilor de lungimi de undă înregistrate la deplasarea determinată a reflectorului şi cunoscînd frecvenţa de vibraţie a generatorului, se poate determina viteza de propagare a undelor ultrasonice în mediul de cercetat după formula:

$$v = \frac{2(x_n - x_0)}{n} \nu \qquad (5)$$

unde x_0 şi x_n sînt indicaţiile instalaţiei micrometrice în poziţiile iniţială şi finală a reflectorului, iar n este numărul maximelor sau minimelor.

Pe lîngă vibraţia de tip piston, cuarţul piezoelectric are şi alte tipuri de vibraţii, cu alte viteze de propagare. Această complicaţie a vibraţiei cuarţului piezoelectric se reflectă în apariţia pe curba de reacţie a unor maxime şi minime suplimentare, numite sateliţi, care complică uneori efectuarea măsurătorilor (fig. 3). Apariţia sateliţilor poate fi cauzată şi de difracţia undelor ultrasonice pe conturul plăcii de cuarţ. Aceste efecte

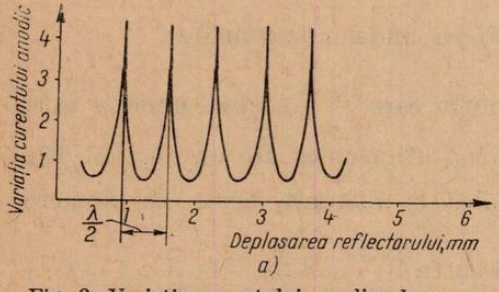


Fig. 2. Variaţia curentului anodic al generatorului în funcţie de deplasarea reflectorului.

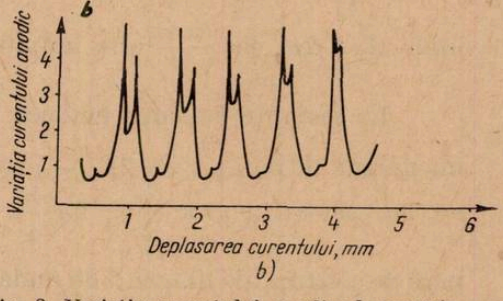


Fig. 3. Variaţia curentului anodic al generatorului în funcţie de deplasarea reflectorului în cazul formării sateliţilor.

se pot înlătura în cea mai mare parte folosind frecvenţe de lucru, la care dimensiunea plăcii de cuarţ este mult mai mare decît lungimea undei ultrasonice în mediul de cercetat.

2. *Instalaţia experimentală*

Instalaţia pentru măsurarea vitezei undelor ultrasonice cu ajutorul interferometrului cu unde staţionare, constă din interferometru şi generatorul de înaltă frecvenţă pentru excitarea cuarţului piezoelectric.

a. *Interferometrul*

Interferometrul (fig. 4) constă dintr-un vas metalic masiv de aluminiu cu nervuri, 1, care are rolul de a asigura o bună termostatare a lichidului de cercetat, înconjurat cu un alt vas, 3, din tablă pentru a da posibilitate realizării unui circuit de apă închis, în scopul termostatării. La partea de jos a vasului se înşurubează capacul special 5, de care se fixează suportul cuarţului 6 şi bucşa 7, pentru racordarea generatorului de înaltă frecvenţă. Suportul cuarţului este un disc metalic şlefuit cu îngrijire şi argintat, izolat de corpul interferometrului, prin intermediul unei tije 8, confecţionată dintr-un material cu constantă dielectrică mare la înaltă frecvenţă (plexiglas, polistirol etc.). Suportul cuarţului se poate deplasa pe verticală şi fixa într-o poziţie dorită cu ajutorul şurubului 9, în funcţie de grosimea cuarţului folosit. În interiorul vasului 1 se introduce vasul de măsurare 2, a cărui diametru exterior formează cu diametrul interior al vasului 1, un ajustaj alunecător. Fundul vasului de măsurare 2 este confecţionat dintr-o foiţă de bronz fosforos de grosime cît mai mică (cca. 0,05 mm). Fundul vasului de măsurare vine în atingere cu suprafaţa cuarţului piezoelectric 10, pe care, pentru un contact acustic mai bun între fundul vasului şi cuarţul piezoelectric, se pune o picătură de ulei de transformator.

Partea superioară a vasului se închide cu un capac 15, prin care trece suportul reflectorului 16 şi al şurubului micrometric, şi care poate fi fixat într-o poziţie dorită cu ajutorul şurubului 20. De-a lungul acestui suport este tăiat un canal, în care intră ştiftul 19, împiedicînd rotirea suportului în timpul deplasării lui pe verticală. Discul reflector 17, este fixat de tija suportului reflectorului 18, prin intermediul unei articulaţii sferice, care permite rotirea reflectorului, astfel ca el să se aşeze în toată

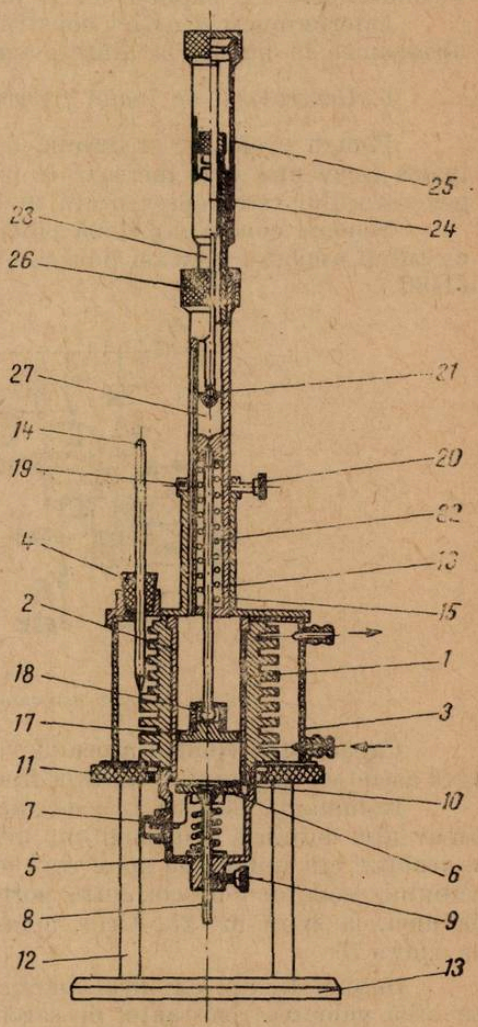


Fig. 4. Construcţia interferometrului ultrasonic cu unde staţionare.

suprafaţa pe fundul vasului de măsurare, şi deci, a suprafeţei cuarţului piezoelectric. La deplasarea reflectorului, suprafaţa lui şi a cuarţului piezoelectric rămîn paralele.

Sistemul micrometric, format din şurubul micrometric 24, piuliţa gradată în mm 23 şi tamburul gradat 25, este fixat de suportul 16 cu ajutorul piuliţei speciale 26. La rotirea şurubului micrometric în sensul acelor ceasornicului, reflectorul se deplasează spre cuarţul piezoelectric. Deplasarea inversă este asigurată de resortul spiral 22. Pentru ca presiunea asupra resortului să se transmită uniform, tija şurubului micrometric acţionează asupra resortului prin intermediul bilei sferice 21 şi a piesei de ghidare 27.

În vasul pentru termostatare 3, este fixată o pregarnitură 4, prin care trece termometrul de control 14.

Întreg interferometru este fixat pe un suport care constă din placa termoizolantă 11, suporţii 12 şi placa masivă 13.

Interferometrul astfel construit permite măsurarea vitezei undelor ultrasonice în lichide la diferite temperaturi, pînă la 250°C.

b. *Generatorul de înaltă frecvenţă.*

Pentru excitarea cristalului de cuarţ s-a construit un generator de înaltă frecvenţă, care lucrează în banda de la 600 la 1600 kHz. Schema generatorului este reprezentată în fig. 5.

Schema constă din două părţi principale: oscilatorul de tip Hartley cu tubul oscilator 6π3C şi puntea voltmetrului electronic cu dubla triodă 6H8C.

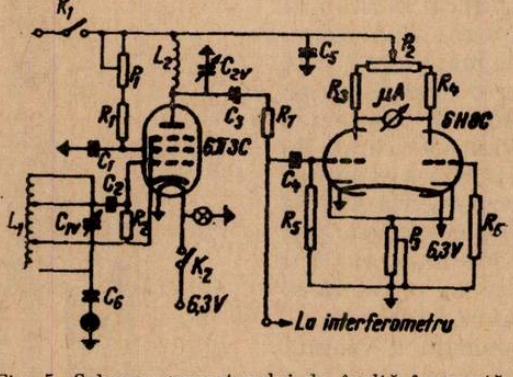


Fig. 5. Schema generatorului de înaltă frecvenţă.

Capacitatea condensatorului variabil, C_{1v}, din circuitul oscilant, s-a ales astfel ca să permită variaţia frecvenţei oscilatorului în domeniul ales.

Inductanţa bobinei L_1 a circuitului oscilant s-a calculat corespunzător frecvenţei minime. Folosind un miez din fierocart şi bobinajul fagure a rezultat un număr de spire egal cu 100. Priza mediană pentru catodul tubului oscilator s-a scos între porţiunea 1/4 şi 1/3 din partea activă a bobinei, la spira nr. 23. Grila pentodei, prin capacitatea C_2, este legată la spira 75.

Bobina L_2 din circuitul anodic, s-a calculat astfel ca impedanţa ei să aibă valoarea rezistenţei de sarcină optimă a tubului.

Potenţiometrul P_1 serveşte la alegerea punctului de funcţionare a tubului oscilator. Această reglare este necesară deoarece pentru lichide

de densităţi şi vîscozităţi diferite, sensibilitatea maximă a interferometrului se obţine la diferite intensităţi ale cîmpului ultrasonic.

Puntea voltmetrului electronic, montată după schema detectării anodice, serveşte la detectarea reacţiilor pe cristalul piezoelectric, produse de maximele şi minimele presiunilor care iau naştere în undele staţionare. Ea constă din dubla triodă 6H8C, rezistenţele active R_3 şi R_4 şi potenţiometrul liniar P_2, care serveşte la aducerea la zero a instrumentului din diagonala punţii. Potenţiometrul P_3 serveşte la reglarea sensibilităţii voltmetrului electronic. Această schemă asigură o înaltă sensibilitate prin folosirea unui aparat cu ac indicator de clasă 0,5 şi scala de 100—150 A.

Generatorul este introdus în interiorul unei cutii metalice care asigură şi ecranarea lui. Pe panoul frontal al cutiei sînt scoase butoanele potenţiometrelor, lampa de semnalizare a încălzirii filamentelor, lampa cu neon care indică existenţa oscilaţiilor de înaltă frecvenţă, întrerupătoarele circuitului de încălzire a filamentelor, a circuitului oscilant precum şi butonul condensatorului variabil C_{1v} prevăzut cu o scală circulară cu vernier cu precizia de $\pm 0{,}1$ această scală se etalonează după frecvenţa oscilatorului cu ajutorul unui frecvenţmetru.

Pe panoul din spate sînt scoase bornele circuitului de alimentare a încălzitorului filamentelor şi bornele de alimentare a circuitului oscilant şi al voltmetrului electronic.

Alimentarea oscilatorului se face de la o sursă de tensiune stabilizată care dă o tensiune de 300 V şi un curent de 300 mA.

Şurubul micrometric asigură citirea poziţiei reflectorului cu o precizie de 0,01 mm. Măsurarea frecvenţei cu un frecvenţmetru interferenţial asigură o precizie de $\pm 0{,}1\%$. Astfel, precizia însumată de măsurare a vitezei ultrasunetului în lichide cu o astfel de instalaţie este de $\pm 0{,}2\%$.

3. *Procedeul experimental*

Înainte de efectuarea măsurătorilor, se pregăteşte instalaţia pentru măsurare, începînd cu verificarea pămîntării interferometrului şi a generatorului şi a executării corecte a tuturor legăturilor electrice. Se închide circuitul încălzirii filamentelor tuburilor electronice şi se aşteaptă cîteva minute stabilirea emisiei termoelectronice, verificînd încălzirea filamentelor cu becul de control. Închizînd circuitul oscilant, se verifică cu ajutorul lămpii cu neon existenţa oscilaţiilor.

Se pregăteşte interferometrul pentru măsurare aşezînd cristalul de cuarţ pe suportul lui, iar pe suprafaţa superioară a cristalului se pune o picătură de ulei de transformator. Se aşază vasul de măsurare, în care s-a introdus lichidul de cercetat, în corpul interferometrului, astfel ca fundul lui să se atingă strîns de placa de cuarţ.

Se stabileşte frecvenţa corespunzătoare rezonanţei după curba de etalonare şi închizînd circuitul oscilant se potriveşte rezonanţa şi tensiunea aplicată cuarţului, observînd apariţia ondulaţiilor pe suprafaţa lichidului de cercetat, astfel ca sensibilitatea instrumentului să fie maximă.

Se acoperă interferometrul cu capacul superior şi deplasînd suportul reflectorului pînă ce reflectorul vine în atingere cu fundul vasului de măsurare, printr-o uşoară apăsare, se suprapune reflectorul în toată suprafaţa sa peste cristalul piezoelectric. Ridicînd suportul reflectorului şi fixîndu-l într-o poziţie în apropierea cuarţului piezoelectric, suprafeţele reflectorului şi cuarţului rămîn paralele.

Se cuplează volmetrul electronic şi variind rezistenţa de echilibrare se compensează deviaţia iniţială a acului la aparatul de zero.

Rotind micrometrul într-o parte şi alta se urmăreşte deviaţia acului indicator al instrumentului de zero care va suferi deviaţii periodice de la minim la maxim. Dacă deviaţiile sînt mici, cu ajutorul potenţiometrului P_3 se reglează sensibilitatea voltmetrului electronic astfel ca ea să fie maximă la frecvenţa şi tensiunea dată.

Înainte de a trece la măsurători de precizie se fac cîteva citiri de probă ca să se obţină o idee aproximativă despre lungimea de undă şi caracterul curbei de reacţie. Se poate ridica chiar curba de reacţie. Pentru aceasta se roteşte în mod sistematic micrometrul şi se notează deviaţiile acului indicator ale instrumentului de zero după deplasări ale reflectorului de 0,01—0,02 mm. Se înseamnă astfel 5—7 maxime. Se fixează apoi reflectorul în poziţiile medie şi extremă în raport cu suprafaţa lichidului de cercetat şi se repetă aceleaşi citiri. Cu datele obţinute se construieşte graficul curbei de reacţie, aşezînd în ordonată deviaţiile acului indicator ale instrumentului de zero iar în abscisă diviziunile micrometrului. Distanţa între maxime, măsurată pe grafic, va fi egală cu jumătatea lungimii de undă a ultrasunetului în lichidul de cercetat. Mediind rezultatele primite la măsurătorile pe diferite distanţe, se evaluează precizia măsurătorilor.

Dacă pe curba de reacţie apar maxime şi minime secundare pronunţate, acestea se pot atenua prin introducerea în interiorul vasului de măsurare a unor diafragme circulare executate din plăci subţiri dintr-un material plastic, care au rolul de a absorbi radiaţiile laterale ale cristalului piezoelectric.

Rezultatele măsurătorilor se prezintă în formă de grafice, cu analiza preciziei măsurătorilor.

BIBLIOGRAFIE

1. *L. Bergmann*: Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik, Zurich, 1954 (tradusă în l. rusă).
2. *G. V. Spivaka*: Speţialnîi fiziceskii praktikum. Tom. 1. Izd. Moskoskovo Universiteta, 1960.
3. R. Cerf. Sur l'interferometre ultrasonore a une et a deux traducteurs. Acustica 1963, 1. 57—60; Acustica 1963, 6. 417—421.
4. *M. I. Mc Skimin*: Velocity of sound in distilled water for the temperature range 20°C—75°C.
5. *J. Acoust.* Soc. Amer. 1965. 12. 325—328.

CONSIDERAŢIUNI PRIVIND MOMENTELE NUCLEARE ŞI STUDIUL LOR SPECTROSCOPIC

ILIESCU TRAIAN

Laboratorul de chimie fizică, I.M.F. Cluj

Pentru studiul unui spectru atomic prezintă importanţă numărul nivelelor de energie, care sînt caracterizate prin anumite numere cuantice, precum şi ordinea de dispunere a acestora. Într-un atom cu mai mulţi electroni numărul nivelelor de energie se află prin compunerea momentelor cinetice orbitale şi de spin ale electronilor aflaţi în afara păturilor complete, compunere care se face în diferite feluri în funcţie de energia de interacţiune predominantă. În cazul preponderenţei interacţiunii electrosta-

tice în dauna celei spin-orbită, are loc cuplajul momentelor cinetice orbitale separat și a celor de spin separat, obținîndu-se momentul cinetic orbital total $\mathbf{L} = \Sigma_i \mathbf{l}_i$ dat de relația $\mathbf{L}^2 = L(L+1)$ (exprimarea se face în unități $h/2\pi$) și momentul cinetic de spin total $\mathbf{S} = \Sigma_i \mathbf{s}_i$ dat de relația $\mathbf{S}^2 = S(S+1)$ (cuplaj (LS)). În această fază energia sistemului depinde de L și S. Apoi are loc cuplajul dintre $\mathbf{L}$ și $\mathbf{S}$ (datorită interacțiunii momentelor magnetice asociate celor două momente cinetice totale) obținîndu-se momentul cinetic total al atomului $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ în acest caz pentru un L și S dați energia sistemului depinzînd de J. Numărul de nivele caracterizate prin diferite valori J pentru valori L și S date, depinde de posibilitățile de orientare ale lui S în raport cu L, care vor fi $2S+1$ (pentru $L \geqslant S$) și care ne dă tocmai multiplicitatea termenului.

Atunci cînd predominantă e interacțiunea spin-orbită (interacțiunea dintre momentele magnetice orbital și de spin (cuplaj (jj)) are loc cuplajul momentelor cinetice orbitale și de spin ale fiecărui electron (exterior păturii complecte) $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$, obținîndu-se momentul cinetic total pentru fiecare electron, iar apoi are loc cuplajul acestor momente $\mathbf{J} = \Sigma_i \mathbf{j}_i$ rezultînd ca și mai sus momentul total al atomului. În ambele cazuri de cuplaj numărul nivelelor de energie este același, ordinea de dispunere a lor fiind însă diferită.

În felul acesta ținîndu-se cont de interacțiunea dintre momentele magnetice orbitale și de spin, prin tranziția dintre nivelele obținute rezultă structura fină a liniilor spectrale. La un studiu mai aprofundat, cu aparate spectrale cu putere de rezoluție mare se observă că aceste linii nu sînt simple ci prezintă o structură hiperfină, determinată de interacțiuni cu momentul magnetic și electric legat de momentul cinetice al nucleului, determinate de relația $\mathbf{I} = I(I+1)$. Numărul cuantic I — al spinului nuclear — poate lua valori întregi pentru nuclee cu A par (A — numărul de masă) și valori semiîntregi pentru nuclee cu A impar.

De altfel se și face următoarea împărțire a nucleelor :

— par--pare Z-par A-Z-par (A-par)
— par-impare Z-par A-Z-impar (A-impar)
— impar-pare Z-impar A-Z-par (A-impar)
— impare-impare Z impar A-Z-impar (A-par)

Momentul cinetic total al nucleului nu se determină prin suma spinilor nucleonilor constituenți, ci prin suma momentelor de spin și orbitale ale nucleonilor

$$\mathbf{I} = \Sigma_i \mathbf{I}_i + \Sigma_i \mathbf{l}_i \qquad (1)$$

adică asemănător schemei de cuplaj (LS) din cazul electronilor. Se pare însă că în nucleu datorită faptului că există o puternică interacțiune spin-orbită se realizează celălalt tip de cuplaj (ij)

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{I}_i + \mathbf{l}_i \quad \text{și} \quad \mathbf{I} = \Sigma_i \mathbf{j}_i \qquad (2)$$

și în acest caz I ia valori întregi pentru A par și semiîntregi pentru A impar. Valorile momentelor cinetice ale nucleelor precum și ale momentelor magnetice asociate pot fi explicate cu ajutorul modelului în pături a nucleului, conform căruia nucleonii se așează pe niște nivele întocmai

ca şi electronii. Dispunerea nivelelor este întrucîtva diferită fiind funcţie de forma care se ia pentru groapa de potenţial în care se mişcă nucleonii. S-a constatat că nucleele care corespund aşa numitelor numere magice, 2, 8, 20, 28, 50, 82, 156. (numărul nucleonilor din nucleu) au o stabilitate mare datorită faptului că păturile nucleare sînt complecte. Aşa cum în cazul electronilor momentele cinetice totale pentru păturile complecte sînt nule şi în cazul nucleului avem acelaşi lucru. Momentul cinetic total şi cel magnetic asociat acestuia este determinat de nucleonul de „valenţă" [2]. În acest fel se poate explica dece pentru nucleele par-pare spinul este nul. Majoritatea nucleelor prezintă spin semiîntreg (din categoria nucleelor impar-impare fac parte doar cinci nuclee).

Toate nucleele cu $I \geqslant 1/2$ prezintă momente magnetice iar cele cu $I \geqslant 1$ şi momente electrice. În componenţa momentului magnetic al nucleului intră atît momentul magnetic orbital cît şi cel de spin al nucleonului de „valenţă".

În cazul cînd nucleonul de „valenţă" este un proton (nuclee impar-pare) ambele momente sînt diferite de zero (moment magnetic pozitiv); iar cînd acesta este un neutron (nuclee par-impare) numai cel de spin e diferite de zero (moment magnetic negativ). Întrucît momentul magnetic total nu coincide cu cel de spin, acesta va efectua o mişcare de precesie în jurul celui de al doilea, şi valoarea medie în timp a momentului magnetic va fi proiecţia acestuia după direcţia momentului cinetic total. Drept moment magnetic nuclear se ia proiecţia maximă a acestuia pe direcţia privilegiată:

$$\mu_I = (\mu_{I_z})_{max}. \tag{3}$$

Se poate arăta [3] că pentru nuclee sînt posibile momente magnetice de dipol, octupol, (2^l — pentru l — impari) şi momente electrice de cvadripol, hexadecapol (2^l — pentru l — pari). Dintre aceştia importanţă pentru studiul spectroscopic prezintă momentul de dipol magnetic şi de cvadripol electric. Acesta din urmă ia naştere ca urmare a faptului că nucleul nu este perfect sferic. Momentul de cvadripol poate fi pozitiv sau negativ după cum nucleul este alungit sau turtit dealungul axei de simetrie, şi este definit de relaţia:

$$eQ = \int_v (3\zeta^2 - r^2)\, \rho \mathrm{d}\tau. \tag{4}$$

$\rho =$ densitatea sarcinii electrice în punctul de coordonate ξ, η, ζ aflat la distanţa r de centrul nucleului.

Se exprimă în barni (1 barn $= 10^{-24}$ cm^2) ca şi secţiunea transversală a nucleelor.

Asupra momentelor magnetice şi electrice ale nucleelor pot acţiona cîmpuri magnetice şi electrice exterioare sau interioare. Interacţiunile magnetice şi electostatice corespunzătoare determină structura nivelelor de energie, care depinde atît de momentele nucleare însăşi cît şi de caracterul cîmpurilor care acţionează asupra lor. Cîmpurile magnetice pot fi exterioare ceea ce condiţionează despicarea Zeeman, sau cîmpuri magnetice legate de momentele electronice ale atomilor şi moleculelor care prin interacţiune cu momentele magnetice nucleare determină structura hiperfină. În cazul moleculelor sînt posibile interacţiuni cu momentele magnetice de rotaţie sau chiar a momentelor nucleare între ele ceea ce duce la o structură şi mai fină.

Energia momentului magnetic în cîmpul H este :

$$\Delta E = -(\mu_I H) \text{ (produsul scalar între } \mu_I \text{ și } H) \tag{5}$$

Asupra momentelor nucleare de cvadripol acționează cîmpuri electrice, energia de interacțiune fiind proporțională cu mărimea momentului și cu gradientul intensității cîmpului. Întrucît cîmpurile electrice exterioare produc valori neglijabile ale gradientului, efectiv asupra momentului de cvadripol acționează cîmpurile electrice produse de electroni, ele determinînd o altă componentă a structurii hiperfine.

Nu în orice stare cîmpul creeat de electroni prezintă gradient. În starea s și în stările cu pături complete, gradientul este nul ca urmare a distribuției sferice a densității electronice. În toate celelalte stări datorită distribuției axiale a densității electronice gradientul e diferit de zero.

Să vedem pe rînd care sînt relațiile ce ne dau energiile de interacție ale momentelor magnetice și electrice.

Pentru momentele magnetice energia e dată de relația (5) care se mai poate scrie :

$$\Delta E = \mu_I H \cos(\mu_I H) = \mu_{I_z} H \tag{6}$$

dar

$$\mu_I = \gamma \hbar \mathbf{I} = \frac{\gamma}{\gamma_{nucl.}} \gamma_{nucl.} \hbar \mathbf{I} = g_I \mu_{nucl.} \mathbf{I} \tag{7}$$

unde g_I = factorul nuclear și $\mu_{nucl.}$ = momentul nuclear

Pentru μ_I conform relației (3), se alege valoarea corespunzătoare proiecției maxime a lui μ_{I_z}.

$$\mu_I = (\mu_{I_z})_{max} = g_I \mu_{nucl.} (I_z)_{max} < g_I \mu_{nucl.} I \tag{8}$$

Relația (8) se poate exprima și în funcție de magnetonul Bohr μ_B

$$\mu_I = g_I \frac{m_e}{m_p} \mu_B I = g_I' \mu_B I. \; m_e, \; m_p - \text{masa electronului și a protonului} \tag{9}$$

Cazul cel mai simplu este atunci cînd momentul magnetic al nucleului se poate orienta liber în cîmpul magnetic exterior H. Acesta se realizează cînd momentul magnetic electronic e nul, adică în cazul păturilor electronice complete. Există totuși o anumită ecranare a cîmpului magnetic din partea păturilor electronice, condiționată de efectul diamagnetic și care duce la o deplasare a frecvenței de rezonanță (experimental se observă „deplasările chimice" care depind de compoziția și structura substanțelor care prezintă $\mu_I \neq 0$)

În acest caz avem :

$$\Delta E = -\mu_{I_z} H = -g_I \mu_{nucl.} H m_I \; ; \; m_I = I, I-1, \ldots -I \tag{10}$$

Ca urmare a faptului că energia de interacțiune depinde de orientarea lui μ_I față de H rezultă $2I+1$ nivele echidistante ($\mu_{nucl.} H$ -mărimea despicării). Tranzițiile dintre aceste nivele se pot observa atît prin metoda rezonanței magnetice în fascicole atomice cît și prin metoda absorbției (RMN). Se obține o radiație de dipol magnetic conform regulei de selecție $\Delta m_I = \pm 1$ căreia intuitiv îi corespund niște oscilatori circulari într-un plan perpendicular pe direcția cîmpului magnetic constant, și ca urmare

tranzițiile pot fi produse sub acțiunea unui cîmp magnetic alternativ de frecvență înaltă, dirijat după direcția perpendiculară pe H.

Din măsurători de rezonanță magnetică se pot determina mărimile momentelor magnetice nucleare întrucît la rezonanță $g_I \mu_{nucl.} H = \frac{\mu_I}{I} H = h\nu$, (frecvența corespunde undelor scurte radio spre deosebire de RES la care frecvența corespunde domeniului de microunde).

În cazul cînd momentul magnetic al electronilor e diferit de zero iar cîmpul magnetic exterior e nul, are loc orientarea momentului magnetic al nucleului în cîmpul $H(0)$ creeat de electroni, ceea ce determină o parte a structurii hiperfine a nivelelor de energie și a liniilor spectrale. Se poate scrie :

(11) $\Delta E = -(\mu_I H(0))$, dar întrucît $H(0)$ e proporțional cu momentul magnetic al electronului $\mu_j = -g\mu_B \mathbf{I}$, iar $\mu_I = g_I \mu_{nucl.}$ **I**, relația (11) devine :

(12) $\Delta E = A(\mathbf{IJ}) = AIJ \cos(\mathbf{IJ})$ A-constanta interacțiunii magnetice.

În urma cuplajului momentelor **I** și **J** rezultă $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$, F putînd să ia valori de la $I + J \ldots |I - J|$, deci $2J + 1$ pentru $I \geqslant J$ sau $2I + 1$ pentru $J \geqslant I$.

Relația (12) se mai poate scrie :

$$\Delta E_F^{(mag)} = A\frac{C}{2} \quad \text{unde} \quad C = \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2} \tag{13}$$

distanța dintre două nivele vecine fiind

$$\delta_{F,F+1} = \Delta E_{F+1} - \Delta E_F = A(F+1) \tag{14}$$

care corespunde regulii intervalelor din cazul despicării de multipleți ([1] pag. 310).

În cazul nucleelor cu $I \geqslant 1$, în afara momentului dipolar magnetic există și moment cvadripolar electric. Dacă cîmpul electric creeat de electroni prezintă un gradient după o axă care face un unghi θ cu axa de simetrie a nucleului, energia de interacțiune dintre acest cîmp și momentul de cvadripol e dată de relația : [4]

$$\Delta E = -\frac{1}{4} eQ \frac{d\varepsilon}{dz}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right). \quad \varepsilon - \text{cîmpul electric.} \tag{15}$$

sau întrucît momentele cinetice ale nucleului și electronului sînt orientate după axele de mai sus, relația (15) se poate scrie

$$\Delta E = -\frac{1}{4} eQ \frac{d\varepsilon}{dz}\left(\frac{3}{2}\cos^2(\mathbf{IJ}) - \frac{1}{2}\right). \tag{16}$$

care după efectuarea calculelor din paranteză dă [5] :

$$\Delta E_F^{(cvadr.)} = B \frac{\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1) J(J+1)}{2I(2I-1) J(2J-1)} \quad \text{unde} \quad B = eQ\frac{d\varepsilon}{dz}. \tag{17}$$

iar C are semnificația de mai sus. Constanta B e de ordinul zecimilor de miimi, miimilor și al sutimilor de cm^{-1} și e de regulă mult mai mică decît A.

În cazul nucleelor cu $I \geqslant 1$ structura hiperfină e determinată atît de interacțiunea magnetică (13) cît și de cea de cvadripol (17), deci :

$$\delta_{F_1, F_2} = \frac{A}{2}(C_2 - C_1) + \frac{3}{8} B \frac{C_2(C_2 - 1) - C_1(C_1 - 1)}{I(2I - 1) J(2J - 1)} \qquad (19)$$

care depinde de A și B.

Cele mai simple cazuri sînt atunci cînd termenul al doilea e nul ceea ce se realizează în cazul cînd : $B = 0$, adică fie $Q = 0$ deci $I = \frac{1}{2}$, fie $\frac{d\xi}{dz} = 0$ (cîmpul creat de electroni prezintă simetrie sferică); și atunci cînd $J = 1/2$ deoarece numărătorul se anulează (indiferent de valoarea lui I).

În cazurile arătate mai sus se respectă cu stricteţe regula intervalelor :

$$\delta_{F, F+1} : \delta_{F+1, F+2} : \cdots = (F + 1) : (F + 2) : \cdots \qquad (20)$$

nerespectarea ei constituind o dovadă a existenței interacțiunii de cvadrupol sau a unor interacțiuni de ordin superior.

Structura hiperfină a nivelelor de energie atomice poate fi determinată pe calea studierii prin metode optice a structurii hiperfine a liniilor spectrale din domeniul vizibil și ultraviolet al spectrului.

Precizia metodelor optice e mai mică decît cea a rezonanței magnetice dar prezintă avantajul că se pot studia despicările nu numai pentru termenii normali ci și pentru nivelele electronice excitate.

Metodele optice permit determinarea spinului nuclear din numărul componentelor structurii hiperfine $(2I + 1)$, precum și a momentului magnetic legat de acesta. În cazul cînd $I > J$ mărimea spinului se determină din raportul intensităților liniilor, care e egal cu raportul ponderilor statistice, conform regulei sumei intensităților ([1] pag. 320). Liniile structurii hiperfine se obțin ca urmare a regulilor de selecție $\Delta F = 0, \pm 1$; $\Delta I = 0$; $\Delta J = 0, \pm 1$ deci ca și în cazul despicării de multipleți se obțin tranzițiile ${}^{\varkappa}J \to {}^{\varkappa}J$ și ${}^{\varkappa}J \to {}^{\varkappa}J - 1$ unde $\varkappa = 2I + 1$, fiind posibile și tranziții cu nerespectarea regulei $\Delta I = 0$.

Informații prețioase asupra momentelor nucleare poate oferi și studiul efectului Zeeman pe structura hiperfină a liniilor spectrale.

În urma compunerii celor două momente magnetice, a nucleului și a electronului, rezultă momentul magnetic total :

$$\mu_F = \mu_I + \mu_J ; \quad \mu_F = -g_F \mu_B \mathbf{F} \qquad (21)$$

și întrucît μ_I e mic în comparație cu μ_J, g_F e practic determinat de g_J

$$g_F = g_J \frac{F(F + 1) + J(J + 1) - I(I + 1)}{2F(F + 1)} \qquad (22)$$

Ca urmare a interacțiunii lui μ_F cu cîmpul magnetic exterior rezultă energia suplimentară :

$$\Delta E = -(\mu_F H) = g_F \mu_B H m_F \qquad m_F = F, F - 1 \ldots, -F \qquad (23)$$

fiecare nivel cu un F dat, descompunîndu-se în $2F + 1$ subnivele în funcție de orientarea lui μ_F față de H. Distanța dintre subnivelele despi-

cării Zeeman de ordinul $\mu_B H$, este mai mică decît A numai pentru valori foarte mici ale cîmpului magnetic. În cîmpuri obişnuite $\mu_B H \gg A$ adică avem cazul efectului Zeeman în cîmpuri intense, cînd cuplajul dintre momentele **I** şi **J** este perturbat, fiecare orientîndu-se independent în cîmpul magnetic exterior.

În acest caz valoarea energiei, ţinînd cont şi de valoarea medie a energiei de interacţiune dintre cele două momente, este :

$$\Delta E_{m_I m_J} = g_J \mu_B H m_J - g_I \mu_{nucl} \cdot H m_I + A m_I m_J \qquad (24)$$

din cauza valorii mici, termenul ce conţine pe μ_{nucl} se poate neglija şi rezultă :

$$\Delta E_{m_I m_J} = g_J \mu_B H m_J + A m_I m_J . \qquad (25)$$

ceeace dă o despicare mare, de ordinul $\mu_B H$, pentru subnivelele cu m_J diferiţi şi o despicare mică de ordinul lui A în cazul unui m_F dat ($m_F = m_I + m_J$) pentru subnivele cu m_I diferiţi. Cele spuse se pot urmări pe fig. 1 unde e reprezentată despicarea nivelelor pentru $J = \frac{1}{2}(^2s_{1/2}, 2p_{1/2})$ şi $I = {}^3/_2$.

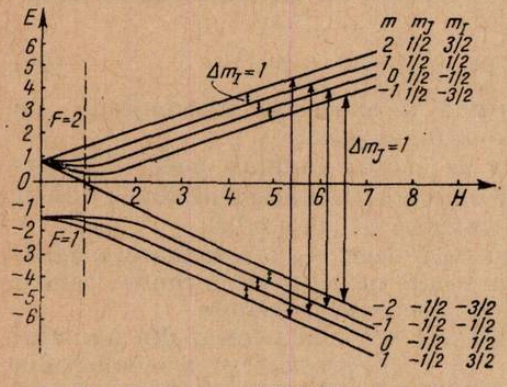


Fig. 1, — Linia punctată delimitează cîmpul slab de cel puternic.

În cîmpuri slabe pentru cazul rezonanţei magnetice (tranziţii de dipol magnetic dintre subnivelele aparţinînd aceluiaşi nivel energetic) sînt valabile regulile de selecţie $\Delta F = 0$ (componente σ) pentru $\Delta F = \pm 1$. $\Delta F = \pm 1$ (componente π) pentru $\Delta F = \pm 1{,}0$ (Polarizarea în cazul radiaţiei de dipol magnetic e diferită de cea pentru dipol electric, întrucît cele două radiaţii sînt perpendiculare).

În cîmp intens pentru componente se obţin regulile de selecţie

$\Delta m_J = 0$; $\Delta m_I = \pm 1$ — tranziţii cu frecvenţe de ordinul lui A

$\Delta m_J = \pm 1$; $\Delta m_I = 0$ — tranziţii cu frecvenţe de ordinul $\mu_B H$.

Cu ocazia tranziţiei dintre două nivele electronice avînd factorii g_1 şi g_2 şi constanta de interacţiune magnetică A_1 şi A_2, diferenţa de energie este

$$\delta m_{J_1} m_{J_2} = (g_2 m_{J_2} - g_1 m_{J_1}) \mu_B H + (A_2 m_{J_2} - A_1 m_{J_1}) m_I \qquad (26)$$

regulile de selecţie fiind $\Delta m_J = 0, \pm 1$; $\Delta m_I = 0$. Fiecare componentă π sau σ ce se obţine în lipsa structurii hiperfine, se descompune în $2I + 1$ componente cu $m_I = I, I - 1, \ldots - I$, situate la distanţe egale : $A_2 m_{J_2} - A_1 m_{J_1}$. După numărul acestor componente se determină imediat valoarea lui I.

Trebuie făcută remarca că cele arătate mai sus sînt valabile cînd avem aceeaşi specie de izotopi. În cazul cînd avem un amestec de izotopi spectrul se complică ca urmare a deplasărilor izotopice, care sînt aproximativ de acelaş ordin de mărime cu structura hiperfină, deplasare care se explică prin luarea în considerare a masei finite a nucleului pentru elementele uşoare şi prin luarea în considerare a volumului finit al nucleului pentru elementele mai grele.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. A. Eliaşevici* — Spestroscopia atomică şi moleculară 1966.
2. *V. V. Malearov* — Bazele teoriei nucleului atomic, 1961.
3. *N. Ramzei* — Momentî i statistica eader 1955.
4. *G. Kopfferman* — Eadernîie momentî 1960.
5. *H. Casimir* — On the interaction between atomic nuclei and electrons 1936.

REZOLVAREA CIRCUITELOR ELECTRICE ŞI ELECTRONICE CU AJUTORUL GRAFURILOR

de

C. ONU şi V. MUNTEANU — Iaşi

Înainte de a intra propriu-zis în aplicarea grafurilor în rezolvarea circuitelor electrice şi electronice se definesc noţiunile strict necesare înţelegerii lucrării.

Se numeşte graf o mulţime X împreună cu o aplicaţie, Γ, a lui X în X.

Graful propriu-zis $G = (X, \Gamma)$ este cuplul format din mulţimea X şi aplicaţia Γ. Cînd este posibil se reprezintă elementele mulţimii X prin puncte în plan, iar dacă două puncte sînt astfel încît $x_j \in \Gamma x_i$, aceste puncte se unesc printr-un arc continuu de curbă (orientat de la x_i spre x_j). Din acest motiv un element din mulţimea X se numeşte punct sau vîrf al grafului, iar perechea (eventual ordonata) de elemente (x_i, x_j) cu $x_j \in \Gamma x_i$ se numeşte arc al grafului. Mulţimea arcelor grafului, U, conţine elementele notate cu u_k, care uneori marchează laturile, acestuia. Mulţimea arcelor determină complet aplicaţia grafului, Γ, tot aşa cum aplicaţia Γ determină mulţimea U. Din acest motiv graful se poate defini fie prin $G = (X, \Gamma)$, fie prin $G = (X, U)$.

În fig. 1 se dă un exemplu de graf în care mulţimea vîrfurilor este :

$$X = \{x_1, x_2, \cdots, x_{10}\}$$

iar

$$\begin{aligned}
\Gamma x_1 &= \{x_2, x_5, x_6\} \\
\Gamma x_2 &= \{x_1, x_3, x_4\} \\
\Gamma(x_3) &= \{\Phi\} \text{ (mulţime vidă)} \\
\Gamma x_4 &= \{x_5\} \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\Gamma x_{10} &= \{x_9, x_{10}\}.
\end{aligned}$$

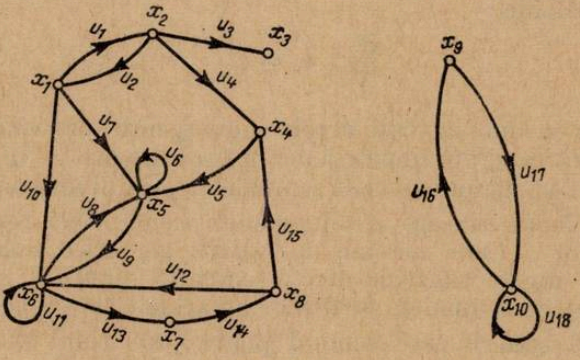


Fig. 1.

Mulțimea laturilor este

$$U = \{u_1, u_2, \ldots, u_{18}\} \text{ iar}$$
$$u_1 = (x_1, x_2) \quad \text{cu } x_2 \in \Gamma x_1$$
$$u_2 = (x_2, x_1) \quad \text{cu } x_1 \in \Gamma x_2$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$u_{18} = (x_{10}, x_{10}) \quad \text{cu } x_{10} \in \Gamma x_{10}$$

În cele ce urmează se vor studia grafele orientate. Fie perechea de elemente $x_i, x_j \in X$ și arcul corespunzător lor $u_k = (x_i, x_j)$. Vîrful x_i se numește extremitatea inițială, iar x_j extremitatea terminală.

Arcele adiacente sînt arcele distincte care au un vîrf comun. Arcele u_1, u_2, u_3 și u_4 din fig. 1 sînt adiacente.

Vîrfuri adiacente sînt vîrfurile distincte unite printr-un arc. Vîrfurile x_1 și x_2 din graful din fig. 1 sînt adiacente.

Nod se numește un vîrf care are mai mult de două arce incidente. În graful din fig. 1 vîrful x_1 constituie un nod în timp ce x_4 nu constituie un nod.

Cale, într-un graf $G = (X, U)$, este prin definiție o succesiune de arce astfel încît extremitatea finală a fiecărui arc coincide cu extremitatea inițială a arcului următor.

În graful din fig. 1 mulțimile ordonate de arce $\{u_1, u_4, u_5, u_6, u_9\}$, $\{u_7, u_9\}$ și $\{u_{10}\}$ constituie căi între vîrfurile x_1 și x_6.

O cale în care același arc nu apare de două ori se numește cale simplă, în caz contrar — cale compusă. O cale în care același vîrf nu apare de două ori se numește cale elementară.

Circuit într-un graf $G = (X, U)$ este prin definiție o cale finită la care vîrful final coincide cu vîrful inițial.

Buclă într-un graf $G = (X, U)$ este prin definiție o cale elementară finită la care vîrful final coincide cu vîrful inițial.

Buclă simplă se numește bucla constituită dintr-un singur arc.

În graful din fig. 1 mulțimea $\{u_8, u_6, u_9\}$ constituie un circuit, mulțimea $\{u_{12}, u_{13}, u_{14}\}$ constituie o buclă, iar mulțimea $\{u_6\}$ o buclă simplă.

Fie un graf $G = (X, U)$. Mulțimii vîrfurilor X, i se pune în corespondență biunivocă o mulțime de elemente $s \in S$ numite semnale, iar mulțimii arcelor U i se pune în corespondență biunivocă o mulțime de elemente $t \in T$ numite transmitanțe. Se obține o diagramă de trecere a semnalelor dacă au loc relațiile :

$$\sum_i t_{ij} s_i = s_j ,$$

în care suma se extinde la toate arcele convergente spre vîrful x_j. Această clasă particulară de grafe liniare joacă un rol important în aplicații, dînd o imagine intuitivă asupra trecerii semnalelor prin diverse sisteme.

Diagramele de trecere a semnalelor permit deci reprezentarea cu ajutorul grafelor a unor sisteme de ecuații algebrice liniare. Ele arată direct legătura dintre cauză și efect, semnalul dintr-un vîrf constituind efectul provocat de semnalele vîrfurilor adiacente care joacă rol de cauze.

La rîndul său, fiecare semnal poate juca rolul de cauză pentru alte semnale.

Transmitanța unui graf liniar între două noduri x_i și x_j este prin definiție raportul T_{ij} dintre semnalul care apare la nodul x_j și semnalul aplicat nodului x_i.

Transmitanța unei căi elementare (C_k) este, prin definiție, produsul transmitanțelor arcelor care constituie calea. În mod similar se definește transmitanța unei bucle (B_k) ca produsul transmitanțelor arcelor care constituie bucla.

În cazul diagramelor de trecere a semnalelor se poate stabili ușor dependența dintre transmitanța grafului și transmitanțele căilor și buclelor corespunzătoare, prin inspectarea grafului.

Determinantul unui graf liniar, (D), este prin definiție :

$$D = [(1 - T_1)(1 - T_2) \cdots (1 - T_m)]^*$$

în care T_k sînt transmitanțele buclelor B_k din graf, iar asteriscul arată că trebuie eliminați termenii care conțin produse de transmitanțe ale unor bucle adiacente (bucle care au unul sau mai multe noduri comune).

Expresia determinantului D se mai poate scrie :

$$D = 1 - \sum_k T_k^{(1)} + \sum_k T_k^{(2)} - \sum_k T_k^{(3)} + \cdots$$

în care s-a notat prin $T_k^{(m)}$ produsul transmitanțelor unei combinații posibile de m bucle neadiacente.

S. Mason a demonstrat că transmitanța unui graf este

$$T = \frac{[(C_1 + C_2 + \cdots + C_m)(1 - T_1)(1 - T_2) \cdots (1 - T_n)]^*}{[(1 - T_1)(1 - T_2) \cdots (1 - T_n)]^*} \qquad (1)$$

unde :

$C_1, C_2, \ldots, C_m$, transmitanțele căilor elementare, $T_1, T_2, \ldots, T_n$ transmitanțele buclelor din graf, iar asteriscul arată că trebuie eliminați termenii corespunzători produselor de bucle sau de căi și bucle adiacente.

Cu titlu de exemplu, în fig. 2 se dă un graf. Transmitanța corespunzătoare evaluată conform relației (1) între punctele 1 și 2 de exemplu, se calculează identificînd în prealabil căile elementare și buclele.

$$C_1 = h; \quad T_1 = b$$
$$C_2 = af; \quad T_2 = cd$$
$$C_3 = adg; \quad T_3 = e.$$

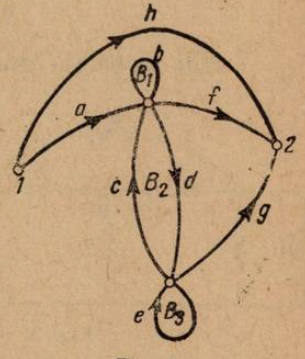


Fig. 2.

Se evaluează numitorul din expresia transmitanței, eliminînd produsele de bucle adiacente.

$$[(1 - T_1)(1 - T_2)(1 - T_3)]^* =$$
$$= 1 - (T_1 + T_2 + T_3) + T_1T_3$$

Analog calculul numărătorului, eliminînd produsele de căi și bucle adiacente, dă :

$$[(C_1 + C_2 + C_3)(1 - T_1)(1 - T_2)(1 - T_3)]^* = (C_1 + C_2 + C_3)(1 - T_1 - T_2 - T_3 + T_1T_3) = C_1(1 - T_1 - T_2 - T_3 + T_1T_3) + C_2(1 - T_3) + C_3$$

Deci transmitanța între punctele 1,2 este

$$T_{21} = \frac{C_1 [1 - (T_1 + T_2 + T_3) + T_1 T_3] + C_2 (1 - T_3) + C_3}{1 - (T_1 + T_2 + T_3) + T_1 T_3}$$

După această trecere succintă în revistă a principalelor proprietăți a categoriei de grafuri ce interesează lucrarea de față, se trece la aplicare lor propriu-zisă.

Rezolvarea circuitelor electrice și electronice este mult ușurată prin folosirea grafurilor. Pentru rezolvarea circuitelor electrice și electronice se propun două metode, prima analogă clasicei metode a nodurilor iar a doua, analogă clasicei metode a ochiurilor.

Metoda nodurilor

Nodurile grafului reprezintă tensiunile nodurilor corespunzătoare circuitului. Orice ramură comună în circuit se transformă în graful atașat într-o buclă sprijinită pe nodurile corespunzătoare în graf. Arcele acestei bucle au o transmitanță egală cu admitanța ramurei corespunzătoare împărțită prin admitanța totală a nodului către care este dirijată ramura buclei.

Sursa de curent se conectează la nodul (nodurile) din graf la care este conectată în circuitul real, printr-o transmitanță egală cu 1 împărțit la admitanța nodului spre care este orientată.

Ex. : Circuitul din fig. 3 este alimentat de o sursă de curent I. În circuitul dat se disting 5 noduri (însemnate pe figură) din care se alege nodul 5 drept referință (potențial zero). Ramurile comune sînt cele ce au admitanțele a, b, c și d.

Graful atașat este reprezentat în fig. 4.

$y_1, y_2 \cdots y_4$ sînt admitanțele nodurilor 1, 2, ... 4. Adică

$$y_1 = a + m; \quad y_2 = a + b + n$$
$$y_3 = b + c + d + p$$
$$y_4 = c + s$$

Din inspecția grafului se observă următoarele bucle:

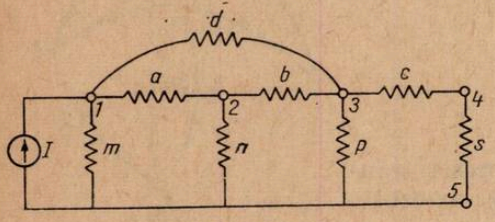


Fig. 3.

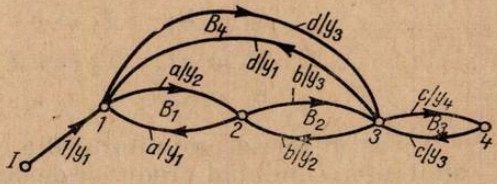


Fig. 4.

B_1 de transmitanță $T_1 = \dfrac{a^2}{y_1 y_2}$ $\quad$ B_4 ,, ,, $T_4 = \dfrac{d^2}{y_1 y_3}$

B_2 ,, ,, $T_2 = \dfrac{b^2}{y_2 y_3}$ $\quad$ B_5 ,, ,, $T_5 = \dfrac{abd}{y_1 y_2 y_3}$

B_3 ,, ,, $T_3 = \dfrac{c^2}{y_3 y_4}$ $\quad$ B_6 ,, ,, $T_6 = T_5 = \dfrac{abd}{y_1 y_2 y_3}$

Determinantul grafului este în acest caz

$$D = 1 - (T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + 2T_5) + T_1T_3$$

(deoarece numai buclele B_1 şi B_5 nu sînt tangente).

Dacă se doreşte de exemplu a se cunoaşte potenţialul din nodul 4 (e_4) cînd în nodul 1 se aplică sursa de curent I_1, se aplică formula lui Mason

$$T = \frac{e_4}{I} = \frac{[(C_1+C_2)(1-T_1)(1-T_2)(1-T_3)(1-T_4)(1-T_5)(1-T_6)]^*}{D}$$

$$C_1 = \frac{1}{y_1} \cdot \frac{a\,b\,c}{y_2y_3y_4} \text{ (cale tangentă tuturor buclelor)}$$

$$C_2 = \frac{1}{y_1} \cdot \frac{d\,c}{y_3y_4} \text{ (cale tangentă tuturor buclelor)}$$

Deci

$$T = \frac{e_4}{I} = \frac{C_1 + C_2}{D} = \frac{1}{y_1}\left(\frac{dc}{y_3y_4} + \frac{a\,b\,c}{y_2y_3y_4}\right) \Big/ \left(1 - \frac{a^2}{y_1y_2} - \frac{b^2}{y_2y_3} - \right.$$

$$\left. - \frac{c^2}{y_3y_4} - \frac{d^2}{y_1y_3} - \frac{2\,abd}{y_1y_2y_3} + \frac{a^2c^2}{y_1y_2y_3y_4}\right).$$

Metoda ochiurilor

Nodurile grafului reprezintă curenţii ochiurilor din circuitul dat. Fiecare ramură comună la două ochiuri ale reţelei se înlocuieşte printr-o buclă, sprijinită pe cele două noduri ce reprezintă cele două ochiuri ce ating ramura. Arcele acestei bucle au transmitanţele egale cu impedanţa ramurei circuitului, împărţită prin impedanţa totală a ochiului către care este dirijat arcul corespunzător. Semnul transmitanţei arcelor va fi pozitiv dacă toţi curenţii sînt luaţi în sensul acelor ceasornicului.

Sursa de tensiune se leagă de nodul (nodurile) grafului printr-un arc de transmitanţă 1 împărţită la impedanţa ochiului (ochiurilor) în care ea este plasată.

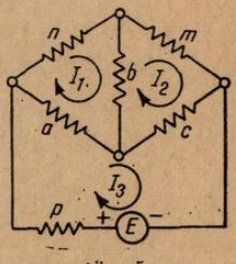


Fig. 5.

Ex. Fie circuitul din fig. 5.

Din fig. 5 se observă că se formează 3 ochiuri independente cărora le ataşăm curenţii I_1, I_2, I_3. Între ochiul I_1 şi I_2 ramura comună are impedanţa b, între I_1 şi I_3 ramura de impedanţă a şi în sfîrşit între I_2 şi I_3 ramura de impedanţă c. În ochiul cu curentul I_3 se află şi sursa de tensiune, E.

z_1, z_2, z_3 sînt impedanţele ochiurilor corespunzătoare lui I_1, I_2 şi I_3 adică :

$z_1 = a + b + n$; $z_2 = b + c + m$; $z_3 = a + c + p$ (sursa E se presupune ideală).

Graful atașat prin această a doua metodă este desenat în fig. 6.

Dacă de exemplu, ne interesează curentul real ce trece prin ramura de impedanță b trebuie mai întîi aflat curentul fictiv I_1, respectiv I_2 și din diferența lor se află curentul real $i_b = I_1 - I_2$.

Aplicarea formulei lui S. Mason este valabilă și în acest caz.

$$D = 1 - \frac{a^2}{z_1 z_3} - \frac{b^2}{z_1 z_2} - \frac{c^2}{z_2 z_3} - \frac{2\,abc}{z_1 z_2 z_3}$$

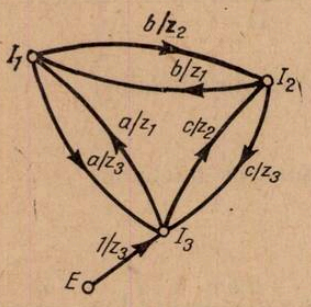


Fig. 6.

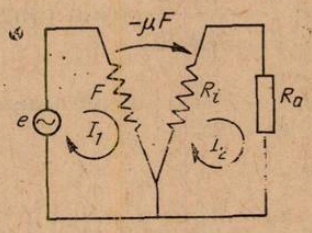


Fig. 7.

Căile de la E la I_1 sînt

$$C_1 = \frac{1}{z_3} \cdot \frac{a}{z_1} \text{ și } C_2 = \frac{1}{z_3} \cdot \frac{c}{z_2} \cdot \frac{b}{z_1}$$

Se observă că ambele căi ating toate buclele formate în graful din fig. 6.

$$I_1 = E\frac{C_1 + C_2}{D}$$

Analog pentru I_2

$$I_2 = E\frac{C_3 + C_4}{D} \text{ unde } C_3 = \frac{1}{z_3} \cdot \frac{c}{z_2}\,; \quad C_4 = \frac{1}{z_3} \cdot \frac{a}{z_1} \cdot \frac{b}{z_2}$$

Rezultă prin înlocuirile respective :

$$i_b = I_1 - I_2 = \frac{E\frac{1}{z_3}\left[\left(\frac{a}{z_1} + \frac{cb}{z_1 z_2}\right) - \left(\frac{c}{z_2} + \frac{ab}{z_1 z_2}\right)\right]}{1 - \frac{a^2}{z_1 z_3} - \frac{b^2}{z_1 z_2} - \frac{c^2}{z_2 z_3} - \frac{2\,abc}{z_1 z_2 z_3}}$$

Metoda ochiurilor se poate aplica și circuitelor cu elemente reciproce, dacă se consideră impedanțele mutuale, ca ramuri comune. Va fi suficient de a atașa o buclă pentru fiecare element reciproc între două ochiuri sau, dacă există deja o ramură comună între aceste două ochiuri, de a adăuga impedanța mutuală ramurei comune.

Astfel, fie circuitul din fig. 7 și graful atașat în fig. 8.
Dacă se dorește a se cunoaște valoarea lui I_1 funcție de E se obține :

$$I_1 = E \frac{\frac{1}{z_2}\left(\frac{b + X_{M_2}}{z_3} \cdot \frac{X_{M_1}}{z_1} + \frac{a}{z_1}\right) - \frac{1}{z_1}\left[1 - \frac{(b + X_{M_2})^2}{z_2 z_3}\right]}{1 - \frac{a^2}{z_1 z_2} - \frac{(b + X_{M_2})^2}{z_2 z_3} - \frac{X_{M_1}^2}{z_1 z_3} - 2\frac{a X_{M_1}(b + X_{M_2})}{z_1 z_2 z_3}}$$

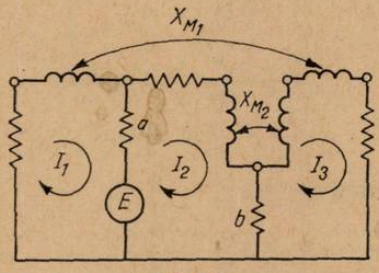


Fig. 7.

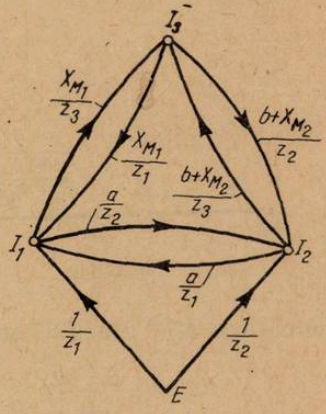


Fig. 8.

Metoda se poate aplica cu multă ușurință și la calculul circuitelor electronice.

De exemplu fie un etaj de amplificare cu catodul la masă fig. 9.

Schema echivalentă a montajului după Kaufmann este dată în fig. 10 unde

R_a — rezistența de sarcină
R_i — rezistența internă a tubului
F — rezistența spațiului grilă-catod
μ — factor de amplificare static al tubului electronic

De obicei valoarea lui F nu se poate cunoaște, ea nefiind dată în cataloagele de tuburi, dar acest lucru nu este important, deoarece în expresia finală calculată se trece la limită această expresie pentru $F \to \infty$, dat fiind valoarea acesteia foarte ridicată.

De la fig. 9 se poate trece foarte ușor la graful atașat, din fig. 11.

Se deduce imediat că valoarea curentului ce trece prin rezistența de sarcină R_a este :

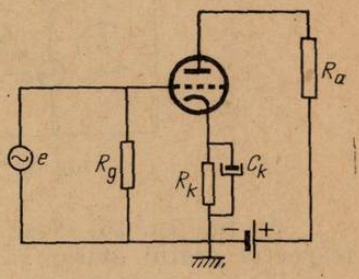


Fig. 9.

$$I_2 = -\frac{\mu e}{R_i + R_a}$$

Căderea de tensiune pe R_a în acest caz devine :

$$U_a = R_a \cdot I_2 = -\frac{\mu R_a e}{R_i + R_a}$$

sau amplificarea etajului :

$$A = \frac{U_a}{e} = -\frac{\mu \cdot R_a}{R_i + R_a}.$$

Fie un alt etaj fig. 12 a unui amplificator cu grila la masă. În figura 13 și 14 se dă schema echivalentă și respectiv graful atașat.

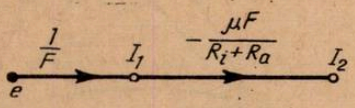


Fig. 11.

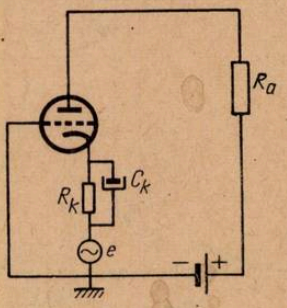


Fig. 12.

Din inspecția grafului se poate deduce că :

$$I_2 = -\frac{\mu e}{R_i + R_a} - \frac{1}{R_i + R_a} = -\frac{(\mu + 1)\, e}{R_i + R_a}$$

$$U_a = R_a I_2 = -\frac{(\mu + 1)\, R_a \cdot e}{R_i + R_a}$$

$$A = \frac{U_a}{e} = -\frac{(\mu + 1)\, R_a}{R_i + R_a}$$

În fine un ultim exemplu,cazul unui etaj de amplificare cu anodul la masă (repetor catodic).

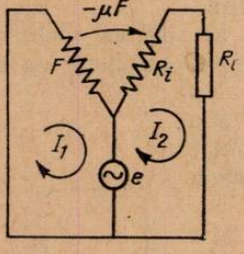


Fig. 13.

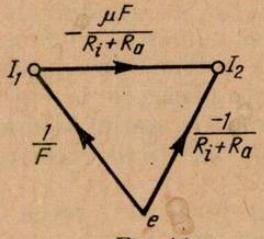


Fig. 14.

În fig. 15, 16, 17 se dă schema montajului, schema echivalentă și respectiv graful atașat.

$$I_2 = \frac{1}{F + R_c} \cdot \frac{R_c - \mu F}{R_i + R_c} \cdot \frac{1}{1 - \dfrac{(R_c - \mu F)\, R_c}{(R_i + R_c)(R_c + F)}} - e =$$

$$= \frac{(R_a - \mu F)\, e}{(R_i + R_c) F + R_c R_i + \mu F R_c}.$$

$$I_1 = \frac{1}{F + R_c} \cdot \frac{e}{1 - \dfrac{(R_c - \mu F) R_c}{(R_i + R_c)(R_c + F)}} = \frac{(R_i + R_c) e}{(R_i + R_c) F + R_c R_i + \mu F R_c}$$

Curentul real ce trece prin rezistența R este

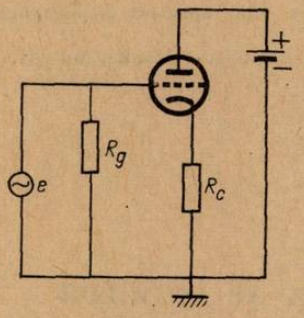


Fig. 15.

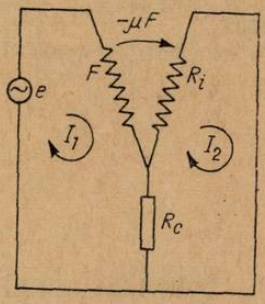


Fig. 16.

$$i_c = \lim_{F \to \infty} (I_1 - I_2) = \frac{\mu e}{R_i + R_c (\mu + 1)}$$

$$U_c = i_c R_c = \frac{\mu R_c}{R_i + R_c (\mu + 1)} e$$

$$A = \frac{U_c}{e} = \frac{\mu R_c}{R_i + R_c (\mu + 1)}$$

Făcînd o comparație între diverse metode de rezolvare a circuitelor se observă că folosirea legilor lui Kirchoff este mai restrînsă necesitînd

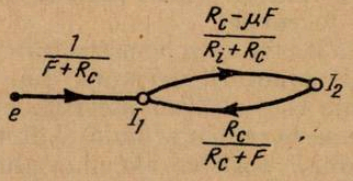


Fig. 17.

enumerarea arborilor rețelei, ceea ce cere dezvoltarea unui anumit determinant dacă rețeaua devine complexă.

Metoda lui Percival simplifică regulile lui Kirchoff suprimînd cîteva restricții, dar se pare că este totuși mai puțin generală decît metodele ce folosesc grafurile liniare.

BIBLIOGRAFIE

1. *Kaufmann A., Grabowski B., Thouzery J.*, Analyse des réseaux électriques à tubes et à transistors. Paris 1963.
2. *Berge Cl.*, Théorie des graphes et ses applications. Dunod, Paris 1963.
3. *Chow Y., Cassignol E.*, Théorie et applications des graphes de transfert. Dunod, Paris, 1965.
4. *Spătaru Al.*, Teoria transmisiunii informației. Ed. tehnică, București, 1965.
5. *Mason S., Zimmermann H.*, Electronic circuits, signal and systems L.N.C., Th. Willey &, Sons, 1960.
6. *Popovici C. P.*, Aritmetica și teoria numerelor. Ed. didactică și pedagogică, București, 1963.
7. *Bandman O. L.*, Sintez electronnîh R.C.-shem., Izdatelstvo Nauka, Moscova, 1966.

ÎNVELIȘUL ELECTRONIC AL ATOMILOR

Prof. *MARIA FLORIANA IVANOV*
Liceul Industrial de Chimie București

În acest articol ne propunem să indicăm un mod de a prezenta cîteva rezultate ale teoriei cuantice a valenței, elevilor din clasele a IX-a ale liceelor teoretice și din anii I ai liceelor de specialitate. Teoria cuantică a valenței este în esență o adaptare la nevoile chimiei a mecanicii cuantice. Datorită acestui fapt, ea păstrează în bună măsură aparatul matematic destul de complicat al acestei discipline și înțelegerea unor rezultate, adesea utilizate de chimiști, se bazează pe cunoașterea în oarecare măsură a unor capitole speciale de matematică (ecuații diferențiale, elemente de teoria operatorilor, etc.). Evident, elevii din clasele amintite nu au nici pe departe la dispoziție aceste cunoștințe, ei nefiind încă familiarizați nici cu operațiile de bază ale analizei matematice. Totuși, o serie de rezultate ale teoriei valenței au devenit aproape indispensabile pentru prezentarea logică și unitară a materialului din chimia clasică, fapt care justifică și necesitatea predării cîtorva cunoștințe de acest fel în cursul introductiv de chimie generală. Se pune problema ca elevii să înțeleagă corect măcar sensul fizic al rezultatelor ce decurg din acest mod de a privi lucrurile.

Deoarece orice moleculă este constituită din atomi, este natural să începem cu studiul structurii acestora din urmă. În momentul de față se știe că orice atom este alcătuit dintr-un nucleu, în care se află Z sarcini pozitive (Z se numește număr atomic) și dintr-un număr de electroni egal cu numărul de sarcini pozitive ale nucleului, fiecare electron fiind încărcat negativ. Totalitatea electronilor unui atom constituie ceea ce se numește *învelișul electronic al atomului*.. Atît rezultatele experimentale, cît și modelele teoretice au indicat că tocmai învelișul electronic este răspunzător de proprietățile chimice ale elementelor. În consecință primul pas pe care trebuie să-l facem este să studiem structura păturii electronice a atomilor; acest studiu îl vom face în lumina teoriei cuantice a valenței.

Începem cu studiul unui atom sau ion cu un singur electron. Din această categorie fac parte atomul de hidrogen și orice ion al unui atom

oarecare care posedă un singur electron (He^+, Li^{2+}...) Deci, în esență, avem o sarcină pozitivă considerată fixă (nucleu) și un electron aflat în cîmpul acestei sarcini, a cărui mișcare trebuie să o descriem. Ceea ce trebuie subliniat este faptul că în mecanica cuantică nu intervine în studiul mișcării noțiunea de traiectorie ; deci electronul a cărui mișcare o studiem nu are o traiectorie în sens clasic. Putem însă spune că sarcina negativă a electronului este distribuită într-un anumit fel în spațiu. Există o regiune mărginită din spațiu în care este concentrată aproape întreaga sarcină a electronului (sau, ceea ce este totuna, densitatea de sarcină negativă este mare în această regiune și mult mai mică în rest). Folosim pentru această distribuție de sarcină, denumirea de nor electronic. Subliniem că nu este vorba de mai mulți electroni ci de unul singur, reprezentat cu ajutorul norului electronic definit mai sus. Atîta timp cît hidrogenoidul nostru (atomul sau ionul care posedă un singur electron) nu suferă influențe din exterior, această distribuție de sarcină rămîne neschimbată în timp. Evident electronul pe care-l discutăm are o anumită energie, compusă din energia sa de mișcare și din energia de interacție cu nucleul pozitiv. Atunci cînd electronului i se atribuie un anumit nor electronic (cu anumite caracteristici, care vor fi precizate mai jos) energia sa rămîne neschimbată. Cînd electronul atomului studiat primește energie din exterior, energia sa se modifică, fapt care conduce în general și la schimbarea caracteristicilor geometrice ale norului electronic.

Un fapt caracteristic descrierii cuantice este acela că energia electronului nu poate lua orice valoare reală, ci numai anumite valori. Se pune problema să vedem care sînt valorile pe care le poate avea energia electronului hidrogenoidului. Se constată că aceste valori pot fi numerotate, adică fiecăreia dintre ele i se poate atribui un număr natural, numit număr cuantic principal (notat de obicei cu n) astfel încît energia depinde doar de acest număr și de sarcina nucleului. Prin urmare $n = 1, 2, 3, 4...$

Numărului cuantic principal $n = 1$ îi corespunde cea mai joasă energie pe care poate să o aibă electronul hidrogenoidului. Comparînd cu cele spuse mai sus, rezultă că dacă electronul primește energie din afară, atunci poate să treacă la o altă valoare permisă a energiei, caracterizată de un număr cuantic principal mai mare.

În continuare, ne vom restrînge, atunci cînd este vorba de un nor electronic, doar la regiunea mărginită din spațiu în care densitatea de sarcină negativă este maximă. Făcînd această convenție, vom putea vorbi de forma norului electronic precum și de poziția sa în raport cu un sistem de coordonate fixat.

Folosind convenția menționată, vom spune în continuare că, atunci cînd electronul are o anumită energie, corespunzătoare unei valori date, n, a numărului cuantic principal, norul său electronic poate avea diferite forme.

Forma norului electronic se poate caracteriza cu ajutorul unui alt număr cuantic, numit număr cuantic secundar, pe care-l notăm cu l. Pentru valoarea n a numărului cuantic principal, l poate lua valorile $0,1...n-1$.

Mai mult, dacă alegem un anumit sistem de referință (de coordonate) în spațiu, norul electronic corespunzător unui anumit l fixat, poate avea o orientare spațială diferită în raport cu acest sistem. Orientarea diferită a norului electronic față de un sistem de coordonate fixat se poate caracteriza cu ajutorul unui nou număr cuantic, numit număr

cuantic magnetic, pe care-l notăm cu m. Pentru o valoare l fixată, m poate lua valorile $-l, \ldots, 0, \ldots, l$, adică în total $2l + 1$ valori.

În mecanica cuantică se ştie că unui triplet (n, l, m), în care n l şi m au valori numerice fixate, îi corespunde un orbital sau o stare. Pentru a simplifica expunerea şi a evita introducerea unei noi noţiuni, vom prefera să spunem că orice triplet (n, l, m) care este construit conform regulilor date, este un orbital.

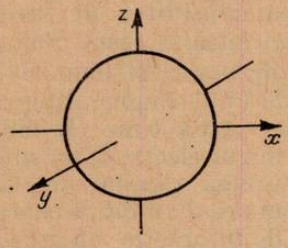


Fig. 1.

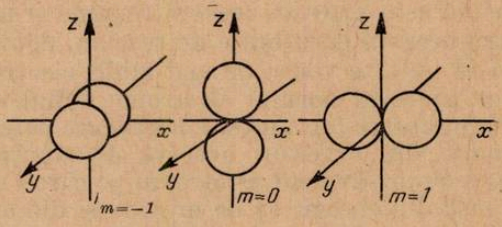


Fig. 2.

Vom exemplifica acum cu cîteva cazuri foarte uzuale.

E_1) $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$

Cînd $l = 0$ norul electronic are formă sferică (fig. 1).

Se mai spune că electronul se află pe un orbital s (1 s)

E_2) $n = 2$. Atunci valorile posibile ale lui l sînt 0 şi 1.

a) $l = 0$. Avem $m = 0$ şi se reproduce situaţia din E_1 pentru cazul lui $n = 2$ (2 s)

b) $l = 1$. Atunci $m = -1, 0, 1$. Cu alte cuvinte avem trei orbitale notate cu litera p (2 p). Forma norului electronic corespunzătoare lui $l = 1$ este bilobată (fig. 2a). Cele trei orientări posibile, corespunzătoare celor trei valori ale lui m, sînt date în figura 2b.

Cu mici modificări, pe care nu le semnalăm pentru a nu complica lucrurile, se poate continua în acelaşi fel.

E_3) $n = 3$ a) $l = 0$ nor sferic (vezi E_1, 3s)
b) $l = 1$ nor bilobat (vezi E_2, 3 p)
c) $l = 2$

În acest caz avem 5 orbitali notaţi cu litera d şi care corespund numerelor cuantice magnetice

$$m = -2, -1, 0, 1, 2$$

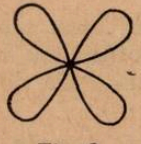


Fig. 3.

Forma generală a orbitalelor d este dată în figura 3 (3d)

E_4) $n = 4$. Atunci $l = 0, 1, 2, 3$. Pentru $l = 0, 1, 2$ situaţia este identică cu cea de la E_1, E_2, E_3 respectiv. În cazu $l = 3$ apar 7 orbitale notate cu f cu forme mai complicate şi mai greu de reprezentat geometric (4 f).

De altfel, cunoaşterea formelor şi orentărilor în spaţiu ale orbitalelor s, p, d este suficientă pentru înţelegerea multor probleme interesante de chimie.

În figura 4 este schematizată situaţia nivelelor energetice pentru hidrogenoid.

Pînă acum am discutat cazul atomului de hidrogen şi al ionilor hidrogenoizi. În continuare urmează să analizăm situaţia atomilor sau ionilor cu mai mulţi electroni. Am văzut că cea mai joasă energie pe care o poate avea electronul hidrogenoidului corespunde valorii 1 a numărului cuantic principal. Conform unui principiu general al fizicii, sistemul are stabilitate maximă dacă energia sa este minimă. De aceea starea

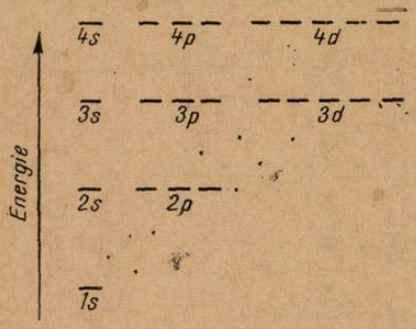


Fig. 4.

în care se află hidrogenoidul cînd unicul său electron este plasat pe orbitala 1s, se numeşte starea sa fundamentală. Să vedem ce se întmplă dacă adăugăm un electron hidrogenoidului He^+. Potrivit principiului enunţat mai sus, el se va plasa tot pe orbitala 1 *s*, care are cea mai joasă energie. Heliu are acelaşi număr de electroni cu Li^+. Dacă la Li^+ mai adăugăm un electron, ar urma ca acesta să ocupe tot orbitala 1 *s*. În realitate lucrurile nu stau aşa. Există un principiu care afirmă că pe un orbital nu se pot afla decît maximum 2 electroni (o formă a principiului lui Pauli). Prin urmare acest nou electron se va instala pe orbitala imediat superioară din punct de vedere energetic care este 2*s*. Observăm că în felul acesta am construit stările fundamentale (de stabilitate maximă) ale primelor trei elemente din sistemul periodic : H, He şi Li. Pentru a continua această construcţie, regulile date pînă acum sînt insuficiente. Vom enunţa deci cîteva reguli suplimentare, însoţite de unele consideraţii generale, după care vom continua construirea stărilor fundamentale ale elementelor din sistemul periodic al lui Mendeleev.

Mai întîi, vom numi *strat* ansamblul tuturor orbitalilor corespunzători unei valori date a numărului cuantic principal *n*. În cadrul aceluiaşi strat, ansamblul orbitalilor ce corespund unei anumite valori a numărului cuantic secundar *l*, se numeşte *substrat*. În fig. 4 se indică ordinea energetică a straturilor şi substraturilor hidrogenoidului. Însă atunci cînd în cîmpul unui nucleu se află mai mulţi electroni, acest tablou nu mai este valabil, din cauză că apare energia de interacţie între electroni. Dacă electronii nu ar interacţiona, este uşor de înţeles că schema din figura 4 nu s-ar schimba cu nimic. Iusă, din cauza interacţiilor dintre electroni întreaga schemă se perturbă, în cadrul aceluiaşi strat apar diferenţe energetice între substraturi sau mai mult, substraturi cu *n* mai mic pot căpăta energii mai mari decît substraturi cu *n* mic mai mare. Distribuţia energetică a straturilor şi substraturilor pentru cazul atomilor cu mai mulţi electroni este dată în figura 5.

Se observă că în această schemă nu apar diferențieri energetice în cadrul unui anumit substrat.

Revenind la problema „construirii sistemului periodic", se vede că aceasta coincide cu problema completării treptate cu electroni a schemei de straturi din fig. 5.

Această operație se poate face folosind următoarele reguli (dintre care unele au fost deja introduse).

1. *Un orbital poate fi ocupat de maximum 2 electroni.*

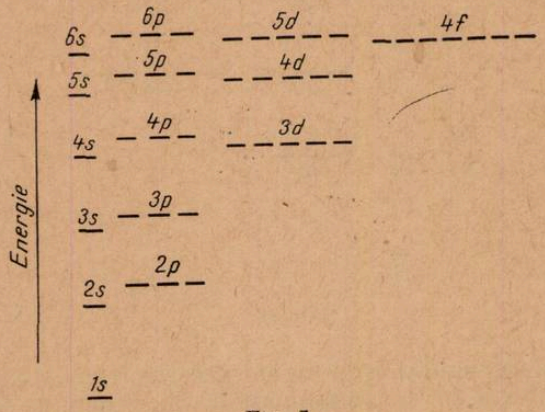


Fig. 5.

2. *Ocuparea orbitalelor cu electroni se face începînd cu energia cea mai joasă, (ordinea energetică se vede ușor din fig. 5).*

Introducem acum o regulă nouă (a lui Hund).

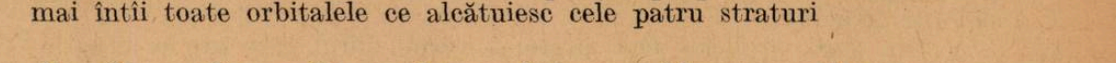
3. *În cadrul aceluiași substrat, se completează mai întîi fiecare orbital cu cîte un electron și abia apoi se începe ocuparea lor cu cîte doi electroni.*

Folosirea figurii 5 și a acestor trei reguli permite construirea fără dificultăți a unei bune părți din sistemul periodic. Iată de exemplu repartiția pe straturi a electronilor pentru primele zece elemente.

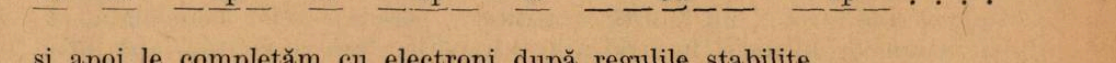
H	Z = 1	1s	$1s^1$
He	Z = 2	1s	$1s^2$
Li	Z = 3	1s 2s	$1s^2\ 2s^1$
Be	Z = 4	1s 2s	$1s^2\ 2s^2$
B	Z = 5	1s 2s 2p	$1s^2\ 2s^2\ 2p^1$
C	Z = 6	1s 2s 2p	$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$
N	Z = 7	1s 2s 2p	$1s^2\ 2s^2\ 2p^3$
O	Z = 8	1s 2s 2p	$1s^2\ 2s^2\ 2p^4$
F	Z = 9	1s 2s 2p	$1s^2\ 2s^2\ 2p^5$
Ne	Z = 10	1s 2s 2p	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

Să vedem acum cîteva rezultate interesante pentru chimie care decurg din construcția făcută. În sistemul periodic fiecărui atom îi corespunde un număr de ordine, care coincide cu numărul total de electroni al atomului respectiv și cu numărul atomic Z. Numărul perioadei în care se găsește un element ne dă numărul de straturi ocupate cu electroni ai atomului și este totodată egal cu numărul cuantic principal n.

Cunoscînd poziția elementului în sistemul periodic putem să facem ușor configurația electronică, adică repartiția electronilor atomului respectiv pe straturi, substraturi și orbitali. Ca exemplu considerăm fierul cu numărul de ordine 26 ($Z = 26$) care se găsește în perioada a IV-a ($n = 4$). Atomul de fier are 26 de electroni și se găsește în perioada IV-a de aceea electronii săi se vor repartiza pe patru straturi. Scriem mai întîi toate orbitalele ce alcătuiesc cele patru straturi



și apoi le completăm cu electroni după regulile stabilite.



Am obținut astfel starea fundamentală a atomului de fier.

În cazul celor trei decade de elemente tranziționale, ultimele straturi ce se completează cu electroni sînt $3d$, $4d$, $5d$ respectiv. Fierul analizat în exemplul de mai sus este un element tranzițional aparținînd primei decade. În cazul lantanidelor și actinidelor, ultimile substraturi care se completează cu electroni sînt $4f$ și $5f$ respectiv.

Electronii de pe ultimul strat ocupat, se numesc electroni de valență Fiecare element dintr-o subgrupă principală a sistemului periodic are un număr de electroni de valență egal cu numărul grupei din care face parte. Deci valența lor maximă este dată de numărul grupei.

În general cele mai stabile grupări de electroni de valență, sînt acelea în care stratul corespunzător este complet ocupat. Această situație se întîlnește la heliu, unde avem un dublet de electroni și la celelalte gaze rare, unde avem un octet de electroni (o formație de opt electroni care completează un strat).

Urmează că gazele rare trebuie să aibă o inerție chimică remarcabilă (ceea ce s-a observat pînă nu demult, cînd s-a reușit obținerea unor combinații ale acestor elemente). De aici s-a tras concluzia că atunci cînd un element reacționează cu altele pentru a forma o substanță compusă, el tinde să-și completeze întregul strat valențial pînă la un octet. Acesta este principiul de bază al „teoriei octetului" care în momentul de față nu mai poate fi acceptat fără rezerve.

Celelalte detalii, despre forma și orientarea orbitalelor au implicații serioase în geometria moleculelor; trecerea în revistă a acestora trebuie însă să facă obiectul unei alte lucrări.

ÎNGRĂŞĂMINTE IONITICE
FIXAREA AMONIULUI ŞI POTASIULUI PE VERMICULIT

Prof. *TUDOR IONESCU* M.C. al Academiei R.S.R.
Ing. *IONEL GH. CONSTANTINESCU*

Odată cu descoperirea proceselor de sorbţie şi schimb ionic în soluri, s-a acordat o mare atenţie acestor probleme în vederea stabilirii legilor care le guvernează şi a domeniilor de aplicare. La baza acestor procese stă o proprietate esenţială, aceea de capacitate de adsorbţie conferită solurilor de argilele minerale pe care le conţin.

Argilele ionitice din soluri au rolul de regulator al compoziţiei soluţiei din sol şi al diferitelor procese de interacţiune în sistemul sol — îngrăşăminte minerale.

Din clasa argilelor face parte şi vermiculitul care are o situaţie intermediară între mineralele de tip mică şi cele tipic argiloase. Vermiculitul este format din biotită stratificată, posedă o reţea neregulată, cu incluziuni de înlocuiri în straturile tetraedrice fără se conţină apă între ele. Prin încălzire, apa dintre particule se evaporă, ceea ce duce la o dilatare importantă a grăunciorilor în direcţia perpendiculară pe planul cristalelor din reţea.

Studiul fixării amoniului şi potasiului pe vermiculit prezintă interes datorită faptului că beneficiind de zăcăminte considerabile poate fi folosit ca materie primă în vederea obţinerii unor îngrăşăminte ionitice.

Studiile referitoare la cinetica proceselor, la stabilirea vitezei de schimb cationic pe vermiculit au întîmpinat greutăţi datorită faptului că echilibrul ionilor nefixaţi la schimbul cationic este atins în foarte scurt timp.

Dintre cercetătorii care au studiat procesele care au loc în vermiculit trebuie să amintim pe Walker, care lucrînd cu cristale de vermiculit — Mg, a urmărit viteza de pătrundere a ionilor de stronţiu. El a obţinut o reprezentare lineară între distanţa parcursă şi timp, ceea ce l-a făcut să tragă concluzia că este vorba de un proces de difuzie. Boyd, Adamson şi Mayers au descris două procese care pot limita viteza de schimb la vermiculit : difuzia în film lichid la suprafaţa particulei şi difuzia în interiorul particulei.

Cele mai interesante lucrări le-au realizat Barshad, Allison şi Keay, care au studiat fixarea amoniului în diferite soluri care conţin vermiculit. Determinările efectuate pe soluri umede sau uscate în curent de aer, au condus la obţinerea unor valori pentru fixarea amoniului între 70 şi 160 mval/100 g sol. Ei au determinat şi disponibilitatea amoniului fixat în vermiculit pentru bacteriile nitrifiante.

Determinări experimentale. Studiile efectuate în laborator s-au referit la obţinerea unor date asupra capacităţii vermiculitului pur de a fixa amoniul şi potasiul în diverse condiţii, la stabilirea procesului de eliberare a ionilor fixaţi prin schimb ionic.

În experimentări a fost folosit vermiculit a cărui compoziţie chimică este : SiO_2—33,7%; Al_2O_3—15,25%; MgO—25,04%; Fe_2O_3—3,5%; CaO—1,2%; K_2O—0,9%; H_2O—19,3%.

S-a utilizat în determinări vermiculit în foruă brută şi vermiculit activat. Vermiculitul activat s-a obţinut ca H-vermiculit, Ca-vermiculit şi Na-vermiculit prin tratarea vermiculitului brut cu soluţii de acid acetic, acetat de sodiu sau acetat de calciu în concentraţii de 5%.

Parametrii studiaţi au fost următorii :

1) *Granulometria vermiculitului* ;
2) *Concentraţia ionilor de schimb din soluţie* ;
3) *Natura cationilor schimbabili* ;
4) *Natura cationilor adsorbiţi* ;
5) *pH-ul mediului de reacţie.*

Pentru urmărirea modului cum influenţează granulometria procesul de schimb, au fost folosite în experimentări două sorturi :

a) vermiculit majorat pînă la particule care trec prin sita de 3600 ochiuri/cm^2 ;

b) vermiculit mărunţit la dimensiuni de 2—4 mm.

Tabelul 1

Proba	Tipul de material	Forma	NH_4^+ reţinut		
			1 h mval/100 g	2 h mval/100mg	24 h mval/100 g
1	Vermiculit brut	mărunţit	118	123	130
2	Vermiculit brut	mojarat	98	105	118
3	Vermiculit-Na	mărunţit	127	131	136
4	Vermiculit-Na	mojarat	93	122	134

S-a constatat (Tabel 1) că vermiculitul mărunţit prezintă calităţi superioare vermiculitului majorat, concretizate printr-o valoare mărită a capacităţii de schimb. Aceasta se explică prin faptul că reţeaua internă a vermiculitului, care influenţează direct asupra capacităţii de schimb, este distrusă parţial prin majorare.

Pentru studierea influenţei concentraţiei ionilor de amoniu şi a diverşilor anioni însoţitori s-au utilizat soluţii de acetaţi, cloruri şi azotaţi.

Din diagrama prezentată în Figura 1 rezultă că viteza de schimb creşte pînă la concentraţii de 1n după care rămîne staţionară, pentru temperatura de lucru a mediului ambiant.

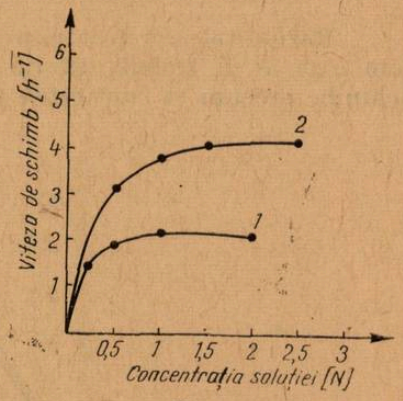


Fig. 1.

Studiind influenţa diverşilor anioni de care este legat ionul amoniu, în procesele de schimb ionic, s-a constatat că aceştia nu prezintă efecte diferite apreciabile (Fig. 2).

Determinările au fost efectuate pe vermiculit-Na.

S-a studiat efectul naturii cationilor de schimb din vermiculit şi a cationilor adsorbiţi în procesele de schimb ionic, rezultatele fiind expuse în tabelul 2.

Tabel 2

Proba	Tipul argilei	Cationii de schimb	Cantitatea de ioni schimbați mval/100 g	Cantitatea de ioni neschimbați mval/100 g	Total ioni mval/100 g
1	Vermiculit brut	Na	129	—	130
		K	109	5	116
		NH_4	85	18	103
2	Viculit-ermNa	K	149	5	154
		NH_4	108	24	136
3	Vermiculit-Ca	Na	138	—	141
		K	111	11	122
4	Vermiculit-H	NH_4	89	21	110
		Na	145	—	147
		K	113	11	124
		Ca	109	22	131
5	Vermiculit-Mg	NH_4	103	25	128
		Na	143	—	147
		K.	101	18	119
		NH_4	103	21	124

Rezultatele au fost exprimate luînd în considerație cantitatea de ioni care ar fi trebuit să fie reținută conform capacității maxime de schimb, precum și cantitatea de ioni reală reținută.

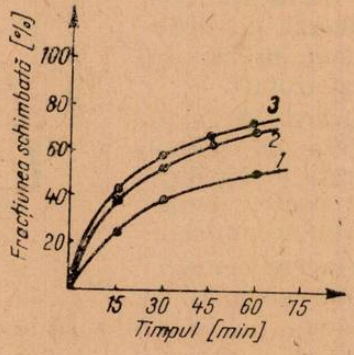


Fig. 2

Reținerea ionilor se face mai bine pe vermiculit activat, cele mai bune rezultate obținîndu-se la vermiculitul-Na.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

În procesul de schimb ionic între vermiculit și ionii de sodiu, la stabilirea echilibrului se constată o saturare completă a vermiculitului. În cazul ionilor de amoniu, acest lucru nu se realizează. Acest fapt se poate explica prin schimbarea rețelei cristaline a vermiculitului datorită unei contractări a pozițiilor interstițiale.

Din cantitatea totală de ioni de amoniu reținuți în vermiculit, circa 90% au fost reținuți prin procese de schimb ionic, restul fiind reținuți prin adsorbție.

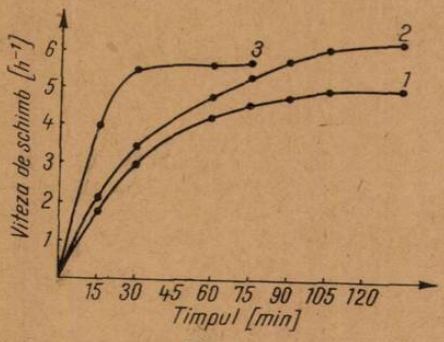


Fig. 3

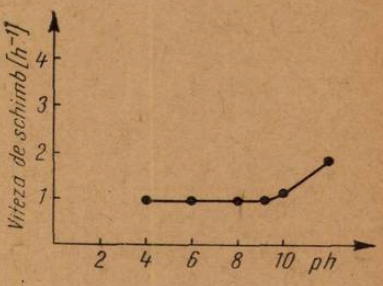


Fig. 4

Studiile efectuate pentru stabilirea vitezei cu care ionii sînt reținuți în cadrul proceselor de schimb ionic pe vermiculit, indică o scădere accentuată după cîteva ore a vitezei de schimb (Fig. 3). Determinările au fost efectuate folosind soluții de azotat de amoniu 1 n.

Studiind influența pH-ului în procesul de schimb pe vermiculit s-a constatat că între pH-4 și pH-9 viteza de schimb rămîne invariabilă (Figura 4).

Au fost efectuate determinări la pH 7 și pH 11 pentru schimbul ionic pe vermiculit-Ca, Na și H cu ionii de sodiu, amoniu și potasiu (Tabel 3).

Tabelul 3

Proba	Tipul argilei	Capacitatea de schimb mval/100 g	Ionii schimbați					
			NH_4^+ mval/100 g		Na^+ mval/100 g		K^+ mval/100g	
			ph 7	ph 11	ph7	pg 11	ph 7	ph 11
1	Vermiculit-Ca	141	89	105	138	141	111	121
2	Vermiculit-Na	153	108	135	—	—	149	153
3	Vermiculit-H	147	103	128	145	147	113	123

Pe probe de vermiculit încărcate cu ioni de amoniu și potasiu s-au făcut experimentări pentru stabilirea procesului de eliberare a acestora. S-au utilizat soluții diluate de clorură de sodiu și clorură de calciu (1%).

Utilizarea unor soluţii diluate a fost preconizată pe considerentul că soluţii de asemenea concentraţie intervin în procesele de schimb ionic din sol în care sînt angrenate îngrăşămintele ionitice.

Procesul decurge foarte încet, extracţia realizîndu-se în cazul ionilor de amoniu cu clorură de sodiu după 26 zile (2,8 mval au rămaşi neextraşi, din 108 mval cîţi erau fixaţi pe vermiculit).

În cazul extracţiei acestora cu clorură de calciu, s-a stabilit că după 26 zile au rămas neextraşi 5,8 mval şi numai după 38 de zile, 2,7 mval.

Schimbul decurge foarte lent datorită faptului că ionii de sodiu şi mai ales cei de calciu fiind în concentraţii foarte mici pătrund greu în ochiurile reţelei pentru a elibera amoniul şi potasiul.

CONCLUZII

Studiul proceselor de schimb ionic pe vermiculit arată că acest mineral are proprietatea de a reţine cantităţi apreciabile de ioni de amoniu şi potasiu.

Echilibrul în procesul de încărcare a vermiculitului cu diverşi ioni se stabileşte rapid. Acest proces este influenţat de natura cationilor schimbabili şi a cationilor adsorbiţi.

Eliberarea ionilor fixaţi pe vermiculit la interacţiunea cu soluţii diluate se face lent.

Efectuarea de probe biologice cu vermiculit încărcat cu amoniu au condus la obţinerea unor rezultate satisfăcătoare, care au confirmat utilizarea acestuia ca îngrăşământ ionitic greu levigabil.

BIBLIOGRAFIE

1. *Allison F. E.* — Soil Sci. — vol. 75; p. 173—180; 1955
2. *Amphlett C. B.* — „Inorganic ion exchangers". — Elsevier Publishing; London; 1964
3. *Barshad I.* — American Mineralogist; 33; p. 635—678; 1948
4. *Barshad I.* — Soil Sci. — vol. 72; p. 361—371; 1951
5. *Barshad I.* — Soil Sci. — vol. 77; p. 403—472; 1954
6. *Barshad I.* — Soil Sci; — vol. 78; p. 57—72; 1954
7. *Boyd G. E.* — J. A,. Chem. Soc. — 69; p. 2836—2848; 1947
8. *Ionescu T., Constantinescu I.* — „Buletinul I.P.B."; Nr. 2; 1969
9. *Ionescu T. Constantinescu I.* — „Buletinul I.P.B."; Nr. 4; 1969
10. *Ionescu T.* — „Schimbători de ioni" — Ed. Tehnică — Bucureşti — 1964
11. *Keay J.* — „Soil Sci."; vol. 92; p. 54—60; 1961
12. *Kitchener J. A.* — „Modern aspect of electrochemistri" vol. 2; London; 1959
13. *Moldovan I.* — „Tehnologia Îngrăşămintelor Minerale" Ed. Tehnică — 1964 vol. I şi II
14. *Walker G. F.* — „Nature"; 184; p. — 1392—1393: 1959

I.P.I. — c. 3937

43 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL VI

12

DECEMBRIE 1969

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE
STR. NUFERILOR, 23, SECTOR 7, BUCUREȘTI–46, TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

ing. *Pîrvu Dorel* I.P.C.D. Timișoara

1. Considerații asupra 2-imidazolinelor 441

prof. *A. Petru* București

2. Studii privind catalizatorii stereospecifici 447

N. J. Ionescu-Palas, București

3. Bazele electrodinamicii macroscopice 455

D. C. Ionescu, București

4. Difuzia Thomson — metodă de investigare a atmosferei 470

Rusenescu Stana, București

5. Aberația cromatică a sistemelor optice 474

6. Sumarul volumului VI 479

COMITETUL DE REDACȚIE

Ion Agîrbiceanu, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Constantin D. Albu**, lector univ.; **Teodor Bohățiel**, asist. univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Korner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof. redactor șef.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

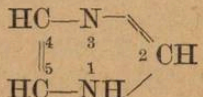
REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE
SERIA A
Anul VI nr. 12 decembrie 1969

CONSIDERAŢII ASUPRA 2 — IMIDAZOLINELOR

ing. *PIRVU DOREL*

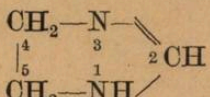
Imidazolinele sînt combinaţii heterociclice, al căror ciclu este format din cinci atomi : trei atomi de carbon şi doi heteroatomi de azot. După Hantzsch, asemenea combinaţii, în care cei doi heteroatomi pot fi, sau ambii azo, sau unul azot şi celălalt oxigen sau sulf, se numesc azoli [1].

Din punct de vedere structural imidazolinele sînt dihidro — imidazoli care, în mod formal, provin din imidazol (I), prin dehidrogenare.

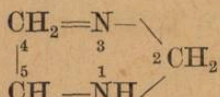


I

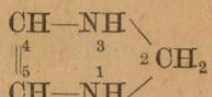
Sînt posibili trei derivaţi dihidrogenaţi ai imidazolului : 2 — imidazolină (II), 3 — imidazolină (III), 4 — imidazolină (IV), care diferă între ei prin poziţia dublei legături :



II



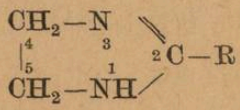
III



IV

Nomenclatura acestor combinaţii — ca de altfel a tuturor azolilor dihidrogenaţi — se atribuie după numele compusului heterociclic de la care provin (în cazul de faţă de la imidazol). Ea se obţine prin schimbarea sufixului — ol, al compusului heterociclic de bază, în — olin(ă) (imidaz-ol — imidaz-olin(ă), cu indicarea cifrică a poziţiei dublei legături. Nomenclatura se mai poate realiza şi prin adăugarea prefixului dihidro — la denumirea compusului heterociclic de bază, cu indicarea atomilo la care s-a adiţionat hidrogenul ; cum imidazolul se mai numeşte glioxalină, imidazolinele se vor numi şi dihidro-glioxaline (4,5, 2,5 sau 2,3).

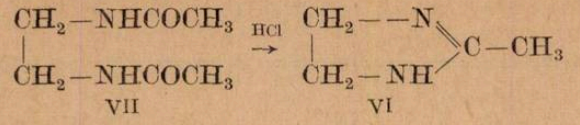
O importanţă practică mai mare, îndeosebi datorită prezentării unor însuşiri fiziologice, au 2 — imidazolinele substituite în poziţia 2 (V), fapt care a determinat tratarea lor în cele ce urmează :



V

Prepararea 2 — imidazolinelor, substituite în poziţia 2, a fost realizată încă în 1888, de Hofmann, care a obţinut 2 — metil — imidazolina

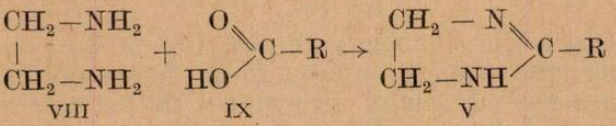
(VI), încălzind N, N' — diacetil — etilendiamina (VII), într-un curent de acid clorhidric uscat [2].



VII VI

Ladenburg a preparat același compus, tratînd acetatul de sodiu cu clorhidratul etilendiaminei.

O metodă generală pentru a obține 2 — imidazoline constă în condensarea 1,2 diaminelor alifatice (VIII), cu acizi carboxilici (IX) [2—8].

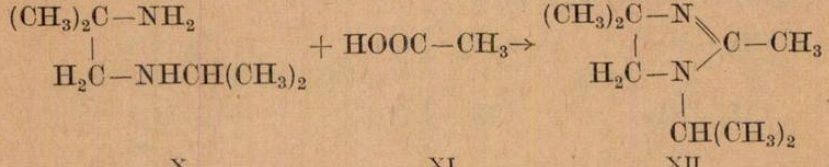


VIII IX V

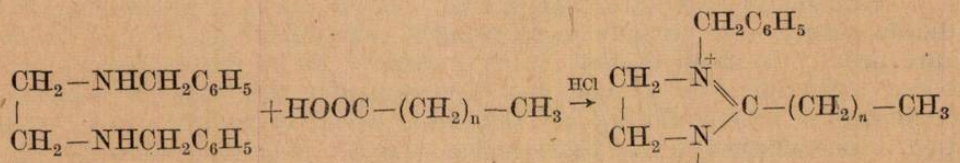
Ca diamină se folosește etilen — diamina (VIII), iar acidul folosit poate fi aromatic sau alifatic. Reacția se desfășoară la o temperatură de 200—300°C, în prezența unui acid mineral (acid clorhidric, acid sulfuric) sau a acidului p — toluen sulfonic.

În locul etilendiaminei se pot folosi săruri ale sale (hidrat, clorhidrat), iar în locul acizilor, derivați ai acestora : esteri [9, 10], amide [11], tioamide [12], nitrili [13—16], imino-eteri [17], amidine [18].

Substituirea etilen-diaminei la cei doi atomi de azot, sau la un atom de carbon, cu radicali alifatici sau aromatici, nu împiedică ciclizarea, după cum se poate deduce din reacțiile :

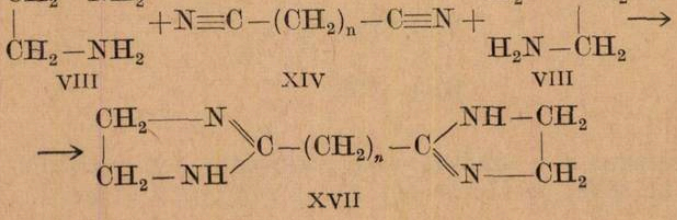


X XI XII



XIII XIV XV

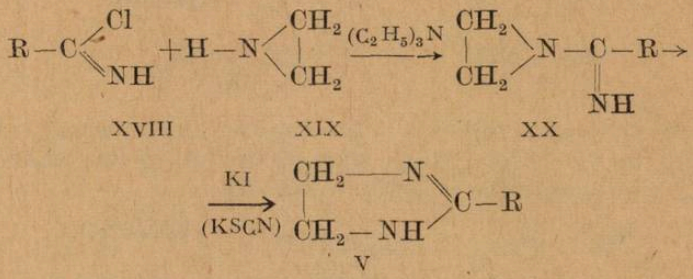
În cazul folosirii unui nitril (sau tioamidei) al unui acid dicarboxilic (XVI), se formează 2, 2′ bi-imidazoline (XVII) :



VIII XIV VIII

XVII

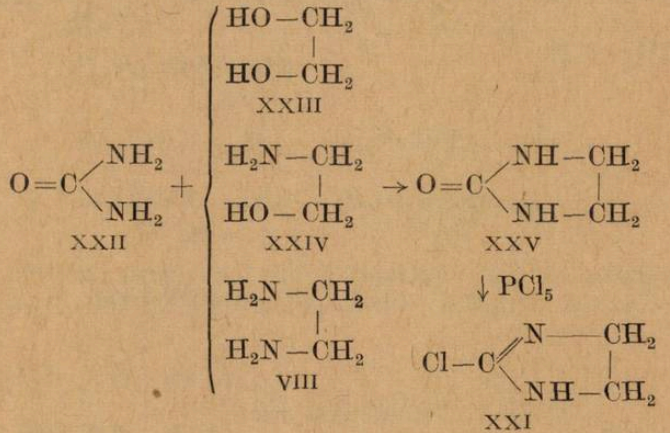
O altă metodă generală de preparare a 2 — imidazolinelor, substituite în poziția 2, o constituie condensarea unei imido-cloruri (XVIII) cu etilen-imină (XIX), în prezența trietil aminei, urmată de ciclizarea produsului obținut (XX), în prezența iodurii sau sulfocianurii de potasiu [19].



XVIII XIX XX

V

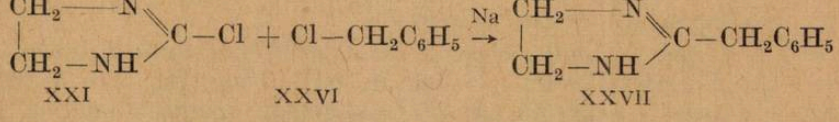
Se observă că în toate aceste metode se obține direct ciclul imidazolinic, substituit în poziția 2. Literatura prezintă și o metodă în care se pornește de la ciclul imidazolinic preformat, căruia i se grefează ulterior substituienți în poziția 2 [20]. În această metodă, în prima etapă se obține 2 — clor-imidazolina (XXI), prin mai multe procedee, în care se condensează ureea (XXII) cu: etilenglicol (XXIII) [21, 22], aminoetanol (XXIV) [23] sau cu etilendiamină [24, 25], iar 2 — imidazolidona (etilen-ureea) formată (XXV), se clorurează [20]:



XXII XXIII XXIV XXV VIII XXI

În etapa următoare, 2 — clor imidazolina (XXI) se supune unei reacții Würtz [30], tratîndu-se cu clorura radicalului care trebuie introdus în poziția 2 a imidazolinei, în prezența sodiului.

Astfel, obținerea 2 — benzil — imidazolinei (XXVII) prin această metodă, decurge după următoarea schemă:

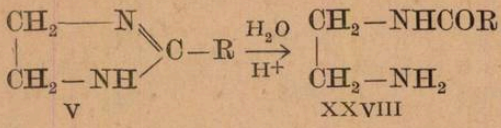


XXI XXVI XXVII

Pe lîngă aceste metode generale de preparare a 2 — imidazolinelor, mai sînt și unele procedee de sinteză specifice numai unor reprezentanți ai clasei [26—29].

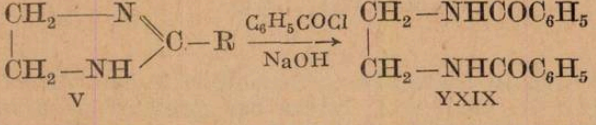
Ca proprietăți generale, 2 — imidazolinele sînt baze puternice bazicitatea lor fiind imprimată de prezența celor doi atomi de azot.

Prin hidroliză acidă are loc deschiderea ciclului imidazolinic și formarea unor diamine monoacilate (XXVIII) [1]:



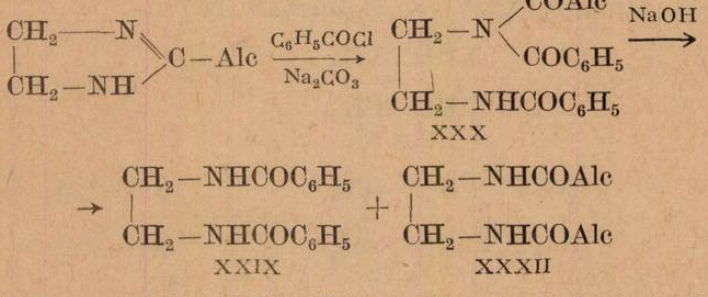
V XXVIII

O proprietate caracteristică a 2 — imidazolinelor constituie deschiderea ciclului la benzoilare, după metoda Schotten-Baumann [30], cu formarea 1, 2 dibenzamido-etanului (XXIX).



V YXIX

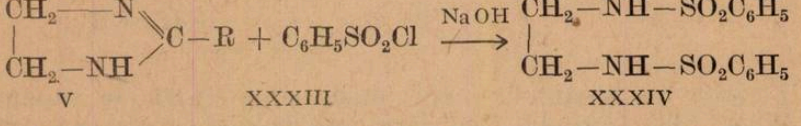
Benzoilarea blîndă a 2 — alchil — imidazolinelor (XXX) permite izolarea unui derivat triacil al etilendiaminei (XXXI) iar acesta într-un mediu puternic alcalin, formează doi derivați acilați ai etilendiaminei (XXIX) și (XXXII) [31].



XXX

XXIX XXXII

Deschiderea ciclului imidazolinic are loc și prin tratarea 2 — imidazolinelor cu clorura acidului benzen-sulfonic (XXXIII), în mediu puternic alcalin.



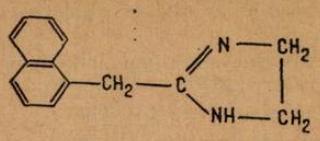
V XXXIII XXXIV

O altă proprietate a 2 — imidazolinelor este capacitatea de dehidrogenare, cu formarea imidazolilor prin încălzire la 350—400°, în prezența catalizatorilor de nichel.

Cele mai importante 2 — imidazoline, substituite în poziția 2, cu însușiri fiziologice, sînt următoarele:

— 2 — benzil — imidazolina (XXVII) este cunoscută în terapie sub denumiri ca Priscol, Vasodil, la noi în țară Tolazolin. Are o acțiune de dilatare a vaselor sanguine periferice și acțiuni asupra: ochilor, glandelor secretoare și tractului gastro-intestinal, fiind utilizat ca medicament în afecțiunile sistemului cardio-vascular (acrocianoză, ateroscleroză, tromboflebite), în boli oftalmice (keratite, iridociclite) etc. [32, 33].

— 2 (naftil — 1 — metil) — imidazolina (XXXV), denumită

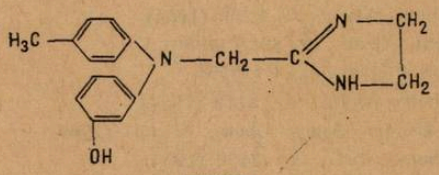


XXXV

Privin, Naftazolin, la noi în țară Rinofug, este utilizat în afecțiunile O.R.L. (coriză, rinite) și în oftalmologie (conjuctivite) [32, 34].

— 2 — metil imidazolina (V), denumită Lisidină, este activă în în tratamentul gutei.

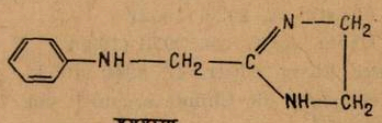
— 2(N—p—tolil, N—m hidroxi—fenil amino metil) imidazolina (XXXVI) este denumită Fentolamina, Regitina



XXXVI

și are utilizări asemănătoare 2 — benzil-imidazolinei [32, 35].

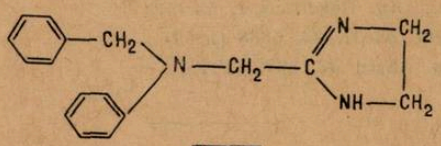
— 2 — fenil amino — metil imidazolină (XXXVII) cunoscută sub numele de Otrivină,



XXXVII

se utilizează în afecțiunile vasculare periferice.

— 2 (N′ fenil — N benzil amino metil) — imidazolină (XXXVIII)



XXXVIII

denumit Antazolină, Fenazolină, este un medicament antihistaminic [32, 36].

În concluzie, 2 — imidazolinele formează o clasă de produși, care se pot obține prin diverse metode și care au unele proprietăți distincte.

Dintre imidazolinele substituite în poziția 2, unele și-au găsit aplicații terapeutice, fiind utilizate ca medicamente în tratarea diverselor afecțiuni.

BIBLIOGRAFIE

1. *C. D. Nenițescu*, Tratat elementar de Chimie organică vol. II, ed. 4, Ed. tehnică București 1958, p. 656, 666
2. *K. Hofmann*, Chemistry of Heterocyclic compound, Imidazole and its derivatives, Part. I Inc. New-York, 1953, p. 213
3. *M. Hartman, H. Isler*, Chem. Zentr. *1940*, I. 2542
4. *M. Hartman, H. Isler*, Chem. Zentr, *1940*, II, 690
5. *J. L. Riebsomer*, J. Am, Chem. Soc. *70*, 1629 (1948)
6. *Bv. elv.* 207999, Chem. Abstr., *35*, 3653 (1941)
7. *H. Chitwood, E. Reid*, J. Am. Chem. Soc., *57*, 2424 (1935).
8. *T. Tsaczinsky*, Acta Pol. Pharm, *13*, 453 (1956)
9. *S. R. Aspinall*, J. Am. Chem. Soc. *61*, 3195 (1939)
10. *H. Morrill*, Chem. Abstr. *45*, 668 (1951)
11. *Bv. sued.* 121527, Chem. Abstr. *43*, 3467 (1949)
12. *Bv. brit.* 608067 Chem. Abstr. *43*, 2238 (1949)
13. *P. Oxley, W. Short*, J. Chem Soc. *12*, 147 (1946)
14. *Bv. brit.* 608295 Chem. Abstr. *43*, 5048 (1949)
15. *Bv. jap.* 4485 (52) Chem. Abstr. *48*, 8268 (1954)
16. *Bv. am.* 2505247 Chem. Abstr. *44*, 6888 (1950)
17. *L. Biniecky*, Acta Pol. Pharm. *12*, 1 (1955)
18. *Bv. jap.* 1416 (52) Chem. Abstr., *48*, 2119 (1954)
19. *H. W. Heine, H. S. Bender*, Angw. Chem, *72*, 641 (1960)
20. *Bv. jap.* 1528 (52) Chem. Abstr., *48*, 2120 (1954)
21. *Bv. am.* 2416046 Chem. Abstr. *41*, 3482 (1947)
22. *Bv. am.* 2425627 Chem. Abstr. *41*, 7411 (1947)
23. *Bv. am.* 2436311 Chem. Abstr. *42*, 3436 (1948)
24. *Bv. jap.* 7526 (57) Chem. Abstr. *52*, 13802 (1958)
25. *Bv. am.* 2892843 Chem. Abstr. *53*, 19892 (1959)
26. *J. Mathieu*, A. Allais, Cahier de Snthése organique *X*, 201, 213 (1962)
27. *Bv. germ.* 830954, Chem. Abstr. *52*, 2928 (1952)
28. *G. Kubiczek, A. Smahel*, Chem. Abstr. *44*, 3979 (1950)
29. *G. Kubiczek, L. Neugebauer*, Chem, Abstr. *47*, 6940 (1953)
30. *C. D. Nenițescu*, Tratat elementar de Chimie organică vol. I. ed. 4, Ed. tehniccă București 1956 p. 184, 454
31. *R. C. Elderfied*, Heterocyclic compounds, *5* p. 238
32. *E. Ciorănescu*, Medicamente de sinteză, ed. 2, Ed. tehnică București 1966, p. 208, 149, 209, 289
33. *C. O. Wilson, O. Griswold*, Text book of. Organic Medicinal and. Pharmaceutical Chemistry; London 1961, p. 467
34. *V. Fuson, Mc. Keever*, Org. Reactions *I*, 63 (1947)
35. *Bv. am.* 2505359 Chem. Abstr. *44*, 6888 (1950)
36. *Bv. elv.* 242839 Chem. Abstr. *43*, 3979 (1949)

STUDII PRIVIND CATALIZATORII STEREOSPECIFICI

de prof. *A. PETRU* București

K. Ziegler a consacrat catalizatorii stereospecifici pentru realizarea polimerizării etilenei la presiune normală, deși încă din 1954 Schildnecht obține compuși macromoleculari stereospecifici la polimerizarea eterilor vinilici cu eterat de BF_3.

Noile procese de polimerizare stereospecifică au creat posibilitatea sintetizării unor tipuri deosebite de compuși macromoleculari care manifestă proprietăți aparte și în același timp ele constituie reacții catalitice importante atît practic cît și teoretic.

În aceste procese de polimerizare, este important faptul că se poate dirija steric creșterea catenei macromoleculare sub acțiunea unor catalizatori stereospecifici care pot acționa atît în fază omogenă cît și în fază eterogenă.

Stereospecificitatea, în cazul catalizei în fază omogenă, este legată strict de interacțiunea catenei în creștere cu monomerul, solventul sau contraionul prezent în mediul de reacție. Catalizatorii care acționează în fază eterogenă, determină stereospecificitatea procesului de polimerizare prin suprafața catalitică.

În fază eterogenă, complecșii bimetalici au acțiune stereospecifică, așa de exemplu catalizatorii Ziegler — Natta ce se obțin ca rezultat al reacției dintre :

a) compușii metalelor tranziționale din grupele IV—VIII denumiți catalizatori și

b) compuși de tipul hidrurilor, arililor sau alchililor metalici capabili de a forma ioni de hidrură sau carbanioni, compuși ce sînt denumiți convențional cocatalizatori.

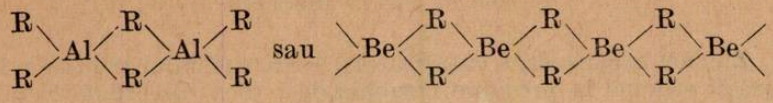
Cocatalizatori activi, după G. Natta, sînt considerați compușii metalelor tranziționale care au tendința cea mai mare de a pierde electroni. Această tendință poate fi măsurată prin potențialul de ionizare și energia necesară pentru a pierde primul electron de valență.

În ultimul timp s-au obținut numeroși catalizatori cu acțiune stereospecifică din compușii metalelor din grupele I—IV, conținînd legături C—Me sau Me—H și de asemenea din compuși ai metalelor grupei a IV-a secundare și ai grupelor V—VIII.

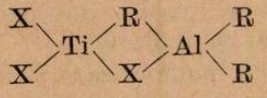
În compoziția catalizatorului complex pot intra compușii metalelor tranziționale, care pot fi : halogenuri, subhalogenuri și oxihalogenuri de Ti, Zr, V, Cr, Co, Ni, alcoxizi, acetilacetonați, ciclopentadienilfenil, octil etc.

În acest scop sînt folosiți deseori compuși organometalici ca : alchilii metalelor alcaline, arilii metalelor alcaline, carbazil-litiu, ciclopentadienilsodiu, alchilii de Al, Be, Zn, Cd, Mg, Sn, Pb, alchilii de Al modificați, așa de exemplu : $Al[N(C_6H_5)_2]_3$; $(C_2H_5)_2AlOCH_3$; $[(C_2H_5)_2Al]_2O$; $(C_2H_5)_2Al-N(C_6H_5)-Al(C_2H_5)_2$.

Deosebit de activi sînt însă compușii organometalici capabili de a dimeriza, așa spre exemplu:



compuși care în contact cu halogenurile metalelor tranziționale pot forma complecși de coordinare cu structură asemănătoare dimerilor acestora:



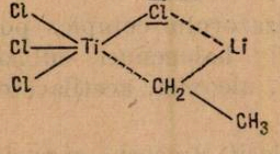
După Natta, complecșii aceștia sînt adsorbiți pe suprafața cristalină a halogenurii metalului tranzițional și determină polimerizarea stereospecifică a α-olefinelor.

În ultima vreme s-au realizat compuși organotitanici conținînd grupe CH_3, C_6H_5, naftil, neopentil și ciclopentadienil. Stabilitatea legăturii Ti—C crește odată cu creșterea efectului de atracție a electronilor radicalului organic, dar ea depinde și de natura celorlalți substituenți ai Ti. Așadar, compușii alchil — $Ti(RO)_z$ sînt mai stabili decît halogenura de alchiltitan. Compușii organotitanici sînt mai puțin stabili atunci cînd atomul de Ti este nemijlocit legat de o grupă metilenică.

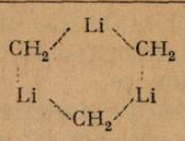
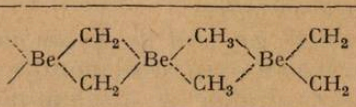
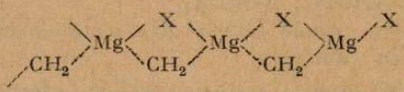
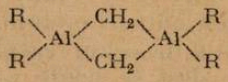
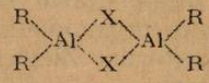
Diferiți cercetători au emis o serie de ipoteze asupra naturii centrilor activi în polimerizare, pe baza unor date experimentale. F. Patat și H. Sinn, consideră că activitatea catalitică nu se datorește unui anumit compus, ci unui anumit tip de legătură caracterizată prin deficit de electroni.

În procesul de polimerizare deci, substanțele cu caractere identice de compuși organometalici, dar cu structuri diferite, se vor comporta deosebit.

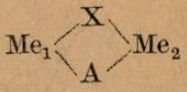
Astfel, s-a tras concluzia că activitatea catalitică și formarea de punți de carbon merg paralel, așa explică Patat formarea complecșilor în cazul $TiCl_4$ și RLi, în următoarele exemple:



Aceste rezultate (vezi tabelul de mai jos) au fost combătute ulterior de către Kern și Jr. Boor. Kern reușește să polimerizeze stirenul cu alchil sodiul despre care Sinn și Patat arătau că nu are activitate catalitică pentru că nu formează punți de carbon. De asemenea Boor polimerizează etilena cu complecși de alchil-zinc.

Compus	Structura	Activitatea catalitică	Formarea de punți
Alchil — litiu		da	da
Alchil — sodiu	ionizat	nu	nu
Alchil — beriliu		da	da
MgXAlK		puțin	puțin
Alchil — zinc	monomer	nu	nu
Alchil — aluminiu		da	da
Halogenură de dialchil — aluminiu		nu	nu

Pentru complexul catalitic s-a admis structura pe baza spectrelor X și Raman astfel că (X = halogen alcoxi, aril și A = aril, alchil) putem reprezenta structura :



La atomul de carbon din punte, hibridizat sp^2 rămîne un „e" sp ce asigură legătura cu ambii centri metalici.

Pe baza unor cercetări amănunțite asupra naturii suprafeței active s-a ajuns la concluzia că se pot distinge trei tipuri de centri : a) centri inactivi situați pe fețele rețelei cristaline, care, deși au golurile de Cl, nu pot coordina ; b) centri activi nestereospecifici situați pe colțurile rețelei cristaline la care, deși activitatea este mare, monomerul poate adopta mai multe poziții ; c) centri stereospecifici.

Efectuînd o analiză minuțioasă a poziției atomilor de Ti se observă că : dacă alchilul metalic este coordinat la un atom de Cl situat pe muchia rețelei cristaline, olefinei îi este permisă o singură poziție, obținîndu-se astfel un polimer stereodirijat, dacă însă este coordinat unui atom de Cl adiacent, olefina poate adopta ambele configurații, obținîndu-se un produs atactic.

Stereospecificitatea catalizatorilor eterogeni Ziegler-Natta s-ar datora efectului de împiedicare sterică exercitat de atomii înconjurători,

asupra monomerului și capătului activ al macrocatenei în creștere. Într-un mod similar, este posibil să acționeze și ceilalți catalizatori pe bază de metale tranziționale.

Polimerizări se mai pot realiza și cu catalizatori pe bază de oxizi metalici depuși pe suport fix, folosiți mai ales pentru obținerea polietilenei și a poliolefinelor stereoordonate.

Catalizatorii oxidici pentru polimerizarea olefinelor reprezintă oxizii activați ai metalelor tranziționale depuși pe un suport. Literatura de specialitate ne oferă trei tipuri de catalizatori :

a) *Oxizi de* Co *și* Ni *pe cărbune sau oxizi* Al—SiO_2 *parțial reduși cu hidrogen sau hidruri metalice.*

b) *Oxizi de* V, Mo *și* W *pe oxid de* Al *sau alt oxid inert, activați prin reducere cu hidrogen.* Activarea oxizilor se mărește prin adăugare de alchili sau hidruri ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, sau hidruri complexe de tipul : $AlLiH_4$, $BNaH_4$.

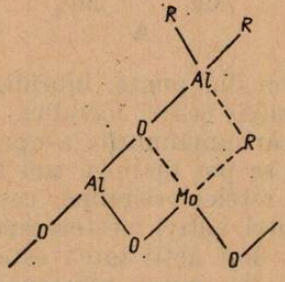
c) *Oxid de* Cr *pe suport format din oxid de* Si — *oxid de* Al *activat prin oxidare cu aer la* 500°C.

Polimerizările cu acești catalizatori se efectuează în hidrocarburi (xilen, decalină) la o concentrație a monomerului de 2—7%.

Catalizatorii pe bază de Ni și Co conțin de obicei $\approx 5\%$ metal și au ca rezultat compuși macromoleculari ramificați cu M mic, dar aceiași catalizatori activați cu hidruri metalice duc la polimeri cu M mare.

Natura centrilor activi în cazul catalizatorilor pe bază de oxizi nu este suficient elucidată, deși se poate afirma că prezintă o serie de asemănări cu catalizatorii Ziegler-Natta în ceea ce privește proprietățile. Prin activarea cu compuși organometalici se formează centri activi, asemănători cu cei ai catalizatorilor Ziegler-Natta, cu singura deosebire că ei sînt construiți pe rețeaua cristalină a oxidului metalic, și nu a halogenurii.

Centri activi analogi se pot forma în cazul catalizatorilor pe bază de oxid de $Cr^{+3}\ldots O\ldots Al$ sau $Cr_6^+\ldots O\ldots Al$, dar prin introducerea monomerului apar reacții concurente de reducere și alchilare, precedînd polimerizarea :



Dirijarea procesului de polimerizare și în cazul catalizatorilor oxidici este condiționată de prezența unei suprafețe solide care împiedică rotația liberă în jurul $C_1—C_2$ ca și în cazul catalizatorilor Ziegler-Natta.

Morton și colaboratorii săi studiind procesul de adiție a compușilor organosodici cu dienele, au constatat că în anumite cazuri, sărurile de sodiu ale metil — n — alchilcarbinolilor și compușii de adiție ai sodiului la olefine formează complecși capabili de a dirija polimerizarea stereospecifică a butadienei, izoprenului și stirenului. Complecșii aceștia se

denumesc „catalizatori alfini" deoarece la obținerea lor se folosesc alcooli și olefine.

Un rol important în aceste sisteme catalitice îl au suprafețele solide formate din NaCl care pot dirija din punct de vedere steric procesul de polimerizare și copolimerizare.

Catalizatorii alfini se prepară prin reacția clorurii de amil cu sodiu în pentan, între −10°C și +25°C; rezultă amil-sodiul și NaCl. Apoi, în sistem se adaugă alcool izopropilic atît cît să descompună jumătate din amil-sodiul format, după care se introduce propilena, rezultînd alil-sodiu :

$$C_5H_{11}Cl + 2Na \rightarrow C_5H_{11}Na + NaCl$$

$$C_5H_{11}Na + CH_3-CHOH-CH_3 \rightarrow CH_3-CHONa-CH_3 + C_5H_{12}$$

$$C_5H_{11}Na + CH_2=CH-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-CH_2Na + C_5H_{12}$$

În locul alil-sodiu se pot folosi și alți compuși organosodici, obținîndu-se complecși de activități diferite.

Polimerii obținuți cu ajutorul catalizatorilor alfini au în general M mari (de exemplu polibutadiena M = 7.000.000 și nu conține ramificații).

În cazul catalizatorilor care acționează în fază omogenă, rolul stereoregulator revine, în lipsa suprafeței solide, contraionului sau altor factori prezenți în mediul de reacție, care prin interacțiune cu monomerul și capătul macromoleculei, dirijează procesul.

Contraionul poate acționa fie prin volumul său mare, fie prin structura sa electronică, adică prin capacitatea de coordinare.

Dintre compușii organometalici, care acționează drept catalizatori stereospecifici în fază omogenă, au fost utilizate metalele alcaline și compușii lor, pentru polimerizarea monomerilor cu reactivități ridicate de tipul dienelor, stirenului, acrilaților, metacrilaților.

J. Furukawa și colaboratorii disting șase grupe de compuși organometalici, funcție de electronegativitatea (X) metalului respectiv, care pot da cinci tipuri de reacții :

a). $MR + CH_2=\underset{|}{\overset{X}{CH}} \rightarrow R-CH_2-\underset{|}{\overset{X}{CH}}-\overset{+}{M}$

b). $MR + TiX_n \rightarrow \underset{\text{complex}}{MRTiX_n} - \begin{cases} \nearrow \text{ionic } (b_1) \\ \searrow \text{radicalic } (b_2) \end{cases}$

c). $MR + O_2 \text{ (donor)} \rightarrow M-O-O-R \rightarrow MO\cdot + R\cdot \longrightarrow$

$$\xrightarrow[CH_2=CH]{} R-O-CH_2-\underset{|}{\overset{X}{\dot{C}H}}$$

d). $MR \rightarrow M' + R' \xrightarrow[CH_2=CH]{} RCH_2-\underset{|}{\overset{X}{\dot{C}H}}$

e). $MR + CH_2=\underset{|}{\overset{X}{CH}} \rightarrow \overset{(+)\ (-)}{M}-CH_2-\underset{|}{\overset{X}{\overset{(+)\ (-)}{CHR}}}$

1. Caracterul ionic al legăturii C—M este atît de puternic încît are loc cu precădere reacţia (a), este posibilă şi (b) de tip Ziegler dar stereospecificitatea ridicată nu este probabilă, iar (c) este puţin probabilă.

[tipul I. (K, Na, Ba, Ca, Sr) X = 1,0].

2. Caracterul covalent al legăturii C—Me creşte în detrimentul caracterului ionic şi au loc reacţiile (a), compuşii aceştia reacţionează cu unele halogenuri metalice tip (b_1) rezultînd un catalizator cu un grad înalt de stereospecificitate şi (c) este de asemenea posibilă [tipul II. — (Li, Mg) X = 1,0—1,25].

3. Datorită caracterului puternic covalent al legăturii C—Me reacţia (a) nu mai are loc. Be şi Al devin excelenţi catalizatori stereospecifici prin reacţia (b), avînd raza ionică mică şi puterea de coordinare mare ; posibilă este şi (c) [tipul III — (Be, Al, Zn, Cd) X = 1,4—1,5].

4. Compuşii organici ai borului ocupă o poziţie specială în clasificarea lui Furukawa, ca urmare a razei ionice mici şi electronegativităţii mari, au loc reacţiile (c) şi (b_2). [tipul IV—(B) X = 1,8—2,0].

5. Energia de disociere mică a legăturii C—H este caracteristică acestor compuşi organometalici. Are loc reacţia (d) sub acţiunea luminii în anumite cazuri şi în prezenţă de halogenuri are loc şi (b_2). [tipul V—(Hg, Pb, Sb, Bi) X = 1,8—1,9].

6. Polimerizările vinilice induse cu PR_3 sînt considerate ca fiind anionice prin acţiunea perechii de electroni neparticipanţi asupra dublei legături vinilice, reacţia (e). [tipul VI—(P) = 2,1].

Catalizatorii organometalici ai litiului şi ai derivaţilor săi ocupă un loc deosebit, datorită faptului că exercită un efect stereoregulator asupra unei serii de monomeri, fără să necesite prezenţa altei substanţe. În polimerizările iniţiale de Li, un rol important îl are dizolvantul. Stereospecificitatea procesului este distrusă cu cît creşte solvatarea lor în eteri sau alţi donori de electroni. Oxigenul, alcoolii sau sulfiţii deviază reacţia spre formarea de structuri 3,4 în cazul izoprenului.

Sub acţiunea Li metalic, polimerizările stereospecifice se reduc la acţiunea unor compuşi organolitici prin adiţia Li la dubla legătură :

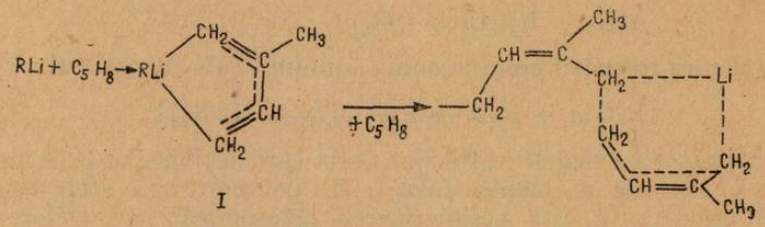
$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CH_2 = CH_2 + 2Li \rightarrow Li^+ : \bar{C}H_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2^- : Li^+$$

Alchil-litiul format adiţionează la monomer după schema generală de adiţie la legătura C—Me :

$$LiR + CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - CH = CH_2 \rightarrow Li^+ : \bar{C}H_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2R$$

Faptul că Li are o capacitate de complexare mult mai mare decît Na și K și că atomul său are un caracter polivalent permite formarea de complecși ciclici, realizînd pe această cale controlul steric al reacțiilor care au loc în acești complecși.

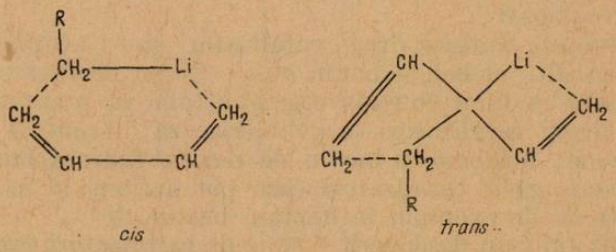
În cazul izoprenului, se formează complexul (I) care, înaintea adiției unei noi molecule de monomer la capătul activ al macromoleculei în creștere, se regrupează din forma activă (II) :



I

Repetarea acestei reacții duce la formarea izomerului macromolecular 1—4 cis.

Adiția monomerului după tipul „cap-coadă" este favorizată de densitățile electronice diferite la cele două capete ale moleculei de izopren. Lipsa stereospecificității față de configurația 1—4 cis în cazul butadienei, se datorește posibilității de formare a ambilor complecși (cis și trans) cu RLi :



cis *trans*

Din motive sterice, în cazul izoprenului, forma trans nu este posibilă. Compușii MgR_2, reactivii Grignard R_2Ca și AlR_3 produc de asemenea polimeri stereospecifici, în special în cazul monomerilor polari și al stirenului. Ca și în cazul RLi, reacția este afectată de polaritatea solventului.

Utilizarea catalizatorilor pe bază de alcoxizi are un domeniu mai restrîns, rezumîndu-se numai la polimerizarea epoxizilor aldehidelor și cetonelor. Pentru polimerizarea stereospecifică a acestora se folosesc alcoxizi sau alte substanțe capabile de a da alcoxizi prin interacțiune cu ciclul epoxi (de ex. $FeCl_3$), care inițiază polimerizarea stereospecifică a acestuia. Se poate menționa că astfel de catalizatori sînt : $FeCl_3$, KOH solid, izoprapoxid de Al (în special în prezența de $ZnCl_2$, AlR_3 și Al_2O_3 pe care se află $ZnEt_2$ adsorbit $(RO)_m Me + H_2O$, $ZnEt_2 + ROH$,EtZnO $ZnEtAlR_2OR$, $AlR_3—TiCl_3 + CaCl_2$. În prezența AlR_3 și $FeCl_3$, obținerea unor polimeri cristalini nu este posibilă în lipsa totală a apei.

Esterii acrilici pot fi polimerizați stereospecific cu ajutorul hidrurilor sau amestecurilor de compuși organometalici capabili de a forma complecși de tipul „onium" sau „ate".

Cu acest tip de complecşi se poate lucra atît în mediu polar cît şi în mediu nepolar. Mecanismul de reacţie este anionic :

Folosirea „ate" complecşilor la polimerizarea dienelor a permis realizarea structurii 1—4 cis.

Pînă în prezent se folosesc următorii catalizatori : $LiAlH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4-ZnEt_4$, $LiAlH_4-CdEt_2$, $LiAlH_4-AlEt_3$, $Ca-ZnEt_2$, $Ca-ZnEt_4$, $Ba-ZnEt_4$, $Sr-ZnEt_2$, $LiAlH_2-ZnCaEt_2$, $LiR-AlEt_3$.

Mecanismul formării „ate" complecsului este următorul :

$$AlR_3 + R_3CLi \rightarrow [(R_3)_3C : Al\,(R)_3]^- Li^+$$

iar mecanismul formării complecsului „onium" este următorul :

$$R_3CLi + R_3N \rightarrow R_3C^- \; [Li \leftarrow N\,(R)_3]^+.$$

Catalizatorii Friedel-Crafts sînt aceia care acţionează prin mecanism cationic şi sînt de asemenea folosiţi în polimerizarea steresospecifică. Cea mai importantă este polimerizarea „izotactică" a eterilor vinilici, favorizată de prezenţa în molecula acestora a unor grupe donore de electroni (electronii π ai dublei legături şi cei neparticipanţi ai oxigenului eteric). Printre primii catalizatori folosiţi în acest fel este BF_3Et_2O iar un catalizator mai nou utilizat în polimerizarea izobutilvinileterului este $AlEt_3-H_2O + CH_3OCH_2Cl$ sau $(CH_3)_3CCl$.

Se mai pot utiliza în sistem omogen, catalizatorii Ziegler solubili, ca de exemplu anumiţi derivaţi de cobalt împreună cu compuşii organoaluminici, care catalizează polimerizarea stereospecifică a dienelor. Acţiunea lor este strîns legată de mecanismul polimerizării stereospecifice prin centri multicoordinativi.

Alte substanţe folosite drept catalizatori sînt : acetilacetonaţii sau naftinaţii de cobalt, nichel, vanadiu etc... şi un derivat organometalic sau o halogenură a unui compus organometalic în prezenţă de o bază organică. Cu aceşti catalizatori se polimerizează în general dienele şi în special butadiena, utilizînd ca mediu de reacţie hidrocarburi aromatice. Nu de mult s-au găsit catalizatori care pot acţiona şi în hidrocarburi liniare saturate ca de exemplu în heptan, hexan etc...

În ultimii ani s-au descoperit o serie de catalizatori care pot realiza compuşi macromoleculari cu o stereoregularitate avansată chiar atunci cînd se lucrează în mediu puternic polar, ca de exemplu apă, alcooli, dimetilformamidă etc.

În acest fel au putut fi polimerizate dienele şi unele olefine. Dintre catalizatorii folosiţi în aceste condiţii pot fi enumerate următoarele : $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, $Rh\,(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$, $RuCl_3$, $RuCl_3\,(C_6H_5)_3P$, $CaSiF_6$, $PdCl_6 \cdot 2H_2O$, clorură de ciclooctadienil-rodiu.

BAZELE ELECTRODINAMICII MACROSCOPICE

N. J. IONESCU-PALLAS
Institutul de Fizică Atomică — București

Introducere. Electrodinamica fenomenelor macroscopice este una dintre științele fizice cele mai solid fundate — atît în privința aserțiunilor ei de bază cît și în privința consecințelor ei, care acoperă un larg cîmp de aplicații științifice și tehnice. Nu este exagerat dacă se afirmă că civilizația umană modernă este în mare măsură un rezultat al electrodinamicii lui Maxwell. Despre importanța acestei științe — căreia i-au fost consacrate nenumărate tratate de specialitate — este inutil să mai insistăm. Electrodinamica macroscopică este, alături de mecanica analitică și de termodinamica clasică, una dintre științele fizice complet axiomatizate. Din punct de vedere istoric, cercetările de electrodinamică au deschis o etapă de evoluție care a revoluționat întreaga fizică prin descoperirea teoriei relativității și a mecanicii cuantice. Și totuși... mici inconsecvențe în formularea ecuațiilor electrodinamicii au persistat pînă în zilele noastre. Vom vedea că tocmai teoria relativității, care s-a născut din rezolvarea, în spirit creator, de către A. Einstein a unor contradicții din electrodinamică, este destinată să revină la electrodinamică pentru a înlătura inconsecvența rămasă — aceasta, bineînțeles, după ce teoria relativității a rezistat cu succes celor mai pretențioase și mai delicate experiențe de testare, pe care știința și tehnica modernă le-au făcut posibile. Am considerat cu această ocazie oportună o prezentare sistematizată a principiilor de bază ale electrodinamicii, care conduc la ecuațiile lui Maxwell, atît din punctul de vedere convențional cît și printr-un formalism nou — acel al Q-vectorilor. Q-vectorii sînt niște entități matematice introduse prima dată în fizică de H. A. Kramers în 1936. Ei se dovedesc a fi foarte convenabili în a sublinia simultan structura vectorială și relativistă a electrodinamicii macroscopice. Analiza atentă a originii surselor electromagnetice ne duce în mod necesar la conceptele de sarcină elementară electrică și spin, ca atribute permanente ale particulelor constituente ale materiei. Cum aceste aspecte ne scot în mod vădit din cadrul clasic pe care l-am impus acestui articol, ele vor fi tratate numai calitativ, pentru întregirea reprezentării noastre asupra bazelor electrodinamicii. Tot în treacăt vom atinge și două probleme controversate legate de electrodinamică — existența sarcinilor magnetice (monopolii Dirac) și eventualitatea unei slabe încălcări a parității.

Deducerea convențională a ecuațiilor lui Maxwell. Dezvoltarea progresivă a cunoștințelor despre fenomene electrice și magnetice în secolele XVIII și XIXa dus la formularea unor legi generale privind atît fenomenele respective în sine cît și condiționarea lor reciprocă. Acestea sînt :

(1) *Legea lui Charles-Augustin de Coulomb* ($\sim$ 1788). Este analogă celebrei legi a lui Isaac Newton a atracției universale și a fost propusă mai întîi în cazul repulsiei electrice de Joseph Priestley ($\sim$1767). Sir Henry Cavendish (1731—1810) de asemenea l-a anticipat pe Coulomb în formularea legii de interacție între sarcini electrice, dar lucrarea lui nu a fost publicată decît post-mortem. Pentru o distribuție de sarcină

arbitrară în corpul în care au loc fenomene electrodinamice, rezultă, conform acestei legi, un cîmp dat de formula

$$\vec{E}_{Coul} = + \frac{1}{\varepsilon} \int \rho(\vec{r}, t) \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \, d\tau' \tag{1}$$

Aici ε este o constantă numită „permeabilitate electrică" şi care ţine seama într-un mod global de efectul prezenţei sarcinilor electrice în corpul material respectiv, considerat omogen. Integrala se extinde pe întreg spaţiul şi este prin ipoteză mărginită.

(2) *Legea lui Jean Baptiste Biot & Felix Savart* (1840). Originea acestei legi pare să fie legea descoperită în 1825 de fizicianul francez Andrè Marie Ampére pentru medii conductoare $\oint_\Gamma \vec{H}_{B\&S} \cdot d\vec{l} = \iint_\Sigma (\vec{j} \cdot \vec{n}) \, d\sigma$, unde Γ este un contur închis oarecare iar Σ_0 suprafaţă mărginită de Γ. Explicitarea vectorului $\vec{H}_{B\&S}$ se face după o procedură matematică standard utilizată şi în cazul legilor de inducţie. Rezultatul însă, îl vom considera, prin definiţie, valabil pentru orice corp omogen

$$\vec{H}_{B\&S} = \frac{1}{c} \int \vec{j}(\vec{r}', t) \times \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \, d\tau' \tag{2}$$

Prin această extensiune, legea lui Biot depăşeşte cadrul particular al legii lui Amèpre şi poate fi adoptată, alături de alte legi, pentru edificarea electrodinamicii macroscopice. Ca şi mai înainte integrala se extinde în întreg spaţiul şi se admite că ea există. Densitatea de curent $\vec{j}$ este arbitrară. Constanta c care apare în această formulă, are — în sistemul absolut de unităţi al lui Gauss — dimensiunile unei viteze. Valoarea ei este

$$c = (2{,}997925 \pm 0{,}000003) \times 10^{10} \text{ cm. s}^{-1} \tag{3}$$

Vom vedea mai tîrziu că această mărime, numită constantă electrodinamică, este totuna cu viteza de propagare a luminii în vid, luată în raport cu un sistem de referinţă inerţial arbitrar.

(3) *Legea inducţiei electromagnetice.* Ea aparţine fizicianului englez Michael Faraday care a stabilit-o cantitativ în 1832. Semnul însă a fost determinat de H. F. E. Lenz (Germania 1834). Se scrie sub forma

$$\oint_\Gamma (\vec{E}_{ind} \cdot d\vec{l}) = - \iint_\Sigma \frac{\mu}{c} \left(\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \cdot \vec{n} \right) d\sigma \tag{4}$$

unde Γ este o curbă închisă arbitrară, fără puncte multiple iar Σ este o suprafaţă arbitrară fără singularităţi care se sprijină pe conturul Γ, şi are versorul normalei exterioare $\vec{n}$, unic determinat în fiecare punct. Constanta μ, numită permeabilitate magnetică, ţine seama de proprietăţile magnetice ale corpului în care au loc fenomene electrodinamice. Ca şi în situaţiile precedente, avem deocamdată în vedere un corp omogen. Menţionăm că atît conturul Γ cît şi suprafaţa Σ rămîn constante în timp. O altă aserţiune esenţială legată de legea lui Faraday este aceea referitoare la caracterul solenoidal al vectorului $\vec{E}_{ind}$.

$$\nabla \vec{E}_{ind} = 0 \tag{5}$$

Pentru scopul urmărit de noi, expresia matematică (4), a legii inducției electromagnetice, nu este cea mai potrivită. De aceea, vom proceda la o transformare care să ne permită explicitarea vectorului $\vec{E}_{ind}$ în termenii vectorului $\vec{H}$ al cîmpului magnetic total. Mai întîi considerăm identitatea matematică (teorema lui Stokes):

$$\oint_{\Gamma} (\vec{E}_{ind} \cdot d\vec{l}) \equiv \iint_{\Sigma} (\nabla \times \vec{E}_{ind}) \cdot \vec{n} \, d\sigma \tag{6}$$

apoi, din compararea între (4) și (6) obținem

$$\nabla \times \vec{E}_{ind} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \tag{7}$$

În continuare, aplicăm operatorul rotor ecuației (7) și ținem seama de identitatea matematică operațională rot rot = grad div — laplacian precum și de condiția (5). Obținem în acest mod ecuația

$$\nabla \vec{E}_{ind} = \frac{\mu}{c} \nabla \times \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \tag{8}$$

pe care o putem integra ca pe orice ecuație de tip Poisson. Rezultatul este

$$\vec{E}_{ind} = -\frac{\mu}{4\pi C} \int \frac{\nabla' \times \frac{\partial}{\partial t} \vec{H}(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' \tag{9}$$

unde ∇' înseamnă operatorul nabla care acționează asupra coordonatelor $\vec{r}'$, iar integrala se extinde în tot spațiul. Printr-o integrare prin părți, expresia lui $\vec{E}_{ind}$ devine

$$\vec{E}_{ind} = -\frac{\mu}{4\pi c} \int \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}', t)}{\partial t} \times \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} d\tau' \tag{10}$$

Formula (10) o vom considera în continuare ca expresie definitivă a legii inducției electromagnetice.

(4) *Legea inducției magnetoelectrice.* Ideea unei astfel de legi se găsește tot la M. Faraday, anume în lucrările din 1861. Ca și legea lui Ampere (care era valabilă în regiuni unde $\nabla \vec{j} = 0$, această lege are aplicabilitate limitată (la regiuni unde $\partial \rho / \partial t = 0$). Scriem

$$\oint_{\Gamma} (\vec{H}_{ind} \cdot d\vec{l}) = + \iint_{\Sigma} \frac{\varepsilon}{c} \left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \cdot \vec{n} \right) d\sigma \tag{11}$$

De asemenea, subliniem caracterul solenoidal al vectorului $\vec{H}_{ind}$

$$\nabla \vec{H}_{ind} = 0 \tag{12}$$

Același comentar ca mai înainte, privitor la curba Γ și suprafața Σ, este valabil și de data aceasta. În ceea ce privește explicitarea vectorului

$\vec{H}_{ind}$ în termenii cîmpului electric total, este de urmat o cale absolut analogă cu cea din cazul vectorului $\vec{E}_{ind}$ şi pe care nu o mai reproducem. Rezultatul este atunci

$$\nabla \times \vec{H}_{ind} = + \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}; \quad \vec{H}_{ind} = + \frac{\varepsilon}{4\pi c} \int \frac{\partial \vec{E}\,(\vec{r}, t)}{\partial t} \times \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \, d\tau' \qquad (13)$$

Ca şi în cazul legii lui Biot & Savart, extindem axiomatic valabilitatea legii inducţiei magnetoelectrice sub forma integrală (13). Sub această formă (sau echivalentă cu aceasta) legea a fost formulată de J. C. Maxwell (1864) şi, independent, de Ludwig V. Lorentz (1867, Copenhaga). Dată fiind analogia sugestivă între formulele (2) şi (13), Maxwell a numit mărimea $\frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ „densitate a curentului de deplasare".

(5) Mai departe, *este necesară introducerea unui postulat care să permită explicitarea funcţiilor vectoriale* $\vec{E} = f(\vec{E}_{Coul.}, \vec{E}_{ind.})$, $\vec{H} = g(\vec{H}_{B\&S}, \vec{H}_{ind.})$. Cea mai simplă ipoteză este aceea a suprapunerii liniare a cîmpurilor.

$$\vec{E} = \vec{E}_{Coul.} + \vec{E}_{ind.}, \quad \vec{H} = \vec{H}_{B\&S} + \vec{H}_{ind} \qquad (14)$$

Aceasta trebuie considerată ca o aserţiune convenţională a cărei validitate ar putea eventual să fie contestată. De altfel variante de electrodinamică neliniară s-au propus deja în scopul construirii unei teorii fizice fără contradicţii a electronului. Dar, cel puţin din punct de vedere macroscopic, astfel de speculaţii sînt nenecesare. Înserînd în (14) expresiile (1) şi (10), respectiv (2) şi (13), ajungem la două relaţii integrale care definesc cîmpurile $\vec{E}$ şi $\vec{H}$ atît prin sarcini şi curenţi cît şi unele prin altele.

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= + \frac{1}{\varepsilon} \int \rho(\vec{r}, t) \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}')|^3} d\tau' - \frac{\mu}{4\pi c} \int \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}', t)}{\partial t} \times \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} d\tau' \\ \vec{H}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{c} \int \vec{j}(\vec{r}', t) \times \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} d\tau' + \frac{\varepsilon}{4\pi c} \int \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}', t)}{\partial t} \times \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} d\tau' \end{aligned} \right. \qquad (15)$$

De menţionat faptul că nicăeri în ecuaţiile (15) nu apare în mod explicit propagarea retardată (cu viteză finită) a cîmpurilor electromagnetice. Aceasta nu înseamnă nicidecum că ele nu s-ar propaga ca atare, ci numai faptul că impunerea simultană a condiţiei referitoare la natura inductivă a cîmpurilor şi cea referitoare la propagarea retardată este incompatibilă cu electrodinamica lui Maxwell atît timp cît nu introducem nişte surse formale suplimentare. Această contradicţie formală este dealtfel complet neesenţială, deoarece însăşi sursele inductive ale cîmpurilor sînt într-un anumit sens formale, cîmpurile putînd fi exprimate exclusiv în termeni de sarcini şi curenţi (situaţie în care propagarea retardată se manifestă expres).

Să trecem acum la deducerea ecuațiilor lui Maxwell pornind de la expresiile (15). În acest scop, aplicăm mai întîi operatorul divergență celor doi vectori $(\vec{E}, \vec{H})$. Pentru vectorul $\vec{H}$ obținem :

$$\nabla \vec{H}(\vec{r}, t) = 0 \tag{16}$$

Pentru vectorul $\vec{E}$ vom avea

$$\nabla \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\varepsilon} \int \rho(\vec{r}', t) \nabla \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \mathrm{d}\tau' \tag{17}$$

Dar $\Delta \left\{ \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \right\} = \nabla \left\{ -\nabla \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} = -\Delta \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = 4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}')$,

astfel încît

$$\nabla \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{4\pi}{\varepsilon} \rho(\vec{r}, t) \tag{18}$$

În continuare, calculăm rotorii cîmpurilor electric și magnetic. Deoarece, cu excepția primului termen din expresia lui $\vec{E}$, al cărui rotor este nul (rot grad = 0), toți ceilalți termeni constitutivi ai cîmpurilor au forma

$$\vec{h} = \int \vec{g}(\vec{r}', t) \times \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \mathrm{d}\tau' \tag{19}$$

vom calcula rotorul unei atari mărimi $\vec{h}$. Pornim de la seria de egalități matematice

$$\nabla \times \left(\vec{g}(\vec{r}', t) \times \frac{(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \right) = \nabla \times \left(\nabla \times \frac{\vec{g}(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) = \nabla \left(\nabla \frac{\vec{g}(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) -$$

$$- \Delta \frac{\vec{g}(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \nabla \left\{ \vec{g}(\vec{r}', t) \cdot \nabla \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} - \vec{g}(\vec{r}', t) \Delta \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} =$$

$$= -\nabla \left(\frac{\vec{g}(\vec{r}', t) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \right) + 4\pi \vec{g}(\vec{r}', t) \delta(\vec{r} - \vec{r}') = -\left\{ \frac{\vec{g}(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} - \right.$$

$$\left. - 3 \frac{[\vec{g}(\vec{r}', t) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')](\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} \right\} + 4\pi \vec{g}(\vec{r}, t) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \tag{20}$$

care ne conduce la rezultatul

$$\nabla \times \vec{h} = 4\pi \vec{g}(\vec{r}, t) - \int \left\{ \frac{\vec{g}(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} - 3 \frac{[\vec{g}(\vec{r}', t) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')](\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} \right\} \mathrm{d}\tau' \tag{21}$$

Să arătăm că integrala din (21) se anulează dacă $\nabla \vec{g} = 0$. Demonstr. este imediată

$$\int \left\{ \frac{\vec{g}(\vec{r}',t)}{|\vec{r}-\vec{r}'|^3} - 3\frac{[\vec{g}(\vec{r}',t)\cdot(\vec{r}-\vec{r}')](\vec{r}-\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|^5} \right\} d\tau' = \int \nabla \left\{ \frac{\vec{g}(r',t)(\vec{r}-\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|^3} \right\} d\tau' =$$

$$= \nabla \int \vec{g}(\vec{r}',t)\,\nabla' \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d\tau' = -\nabla \int \frac{\nabla' \vec{g}(\vec{r}',t)}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d\tau' \qquad (22)$$

Avînd în vedere (21) şi (22) rotorii vectorilor electric şi magnetic se scriu

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\mu}{c}\frac{\partial \vec{H}(\vec{r},t)}{\partial t} - \frac{\mu}{4\pi c}\nabla \frac{\partial}{\partial t}\int \frac{\nabla' \vec{H}(\vec{r}',t)}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d\tau'$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c}\vec{j}(\vec{r},t) + \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \vec{E}(\vec{r},t)}{\partial t} + \frac{1}{c}\nabla \int \left\{ \nabla' \vec{j}(\vec{r}',t) + \right.$$

$$\left. + \frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}\nabla' E(r',t) \right\} \frac{d\tau'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \qquad (23)$$

Acum este cazul să introducem în (23) expresiile divergenţelor vectorilor $(\vec{E}, \vec{H})$ din (16), respectiv (18). Obţinem astfel

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\mu}{c}\frac{\partial \vec{H}(\vec{r},t)}{\partial t}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c}\vec{j}(\vec{r},t) + \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \vec{E}(\vec{r},t)}{\partial t} + \frac{1}{c}\nabla \int \left\{ \nabla' \vec{j}(\vec{r}',t) + \frac{\partial \rho(\vec{r}',t)}{\partial t} \right\} \frac{d\tau'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \qquad (24)$$

(6) Se observă că *integrala din expresia* (24) *a rotorului vectorului magnetic total se anulează dacă este satisfăcută relaţia*

$$\frac{\partial \vec{\rho}(\vec{r},t)}{\partial t} + \nabla \vec{j}(\vec{r},t) = 0 \qquad (25)$$

Aceasta este cunoscuta ecuaţie a conservării sarcinii electrice (Faraday, 1843). Ea constitue, după cum vedem, un postulat independent, indispensabil pentru deducerea ecuaţiilor electrodinamicii. (Menţionăm încă odată că expresia integrală a vectorului $\vec{H}_{ind}$ este mai generală decît ecuaţia rotaţională din care a fost dedusă — fiind valabilă şi în cazul cînd $\nabla \times \vec{H}_{ind} - \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \neq 0$, de asemenea, expresia (2) a legii Biot & Savart este valabilă şi pentru curenţi nestaţionari cînd $\nabla \times \vec{H}_{B\&S} - \frac{4\pi}{c}\vec{j} \neq 0$. Totuşi suma celor două expresii adică $\left(\nabla \times \vec{H} - \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \frac{4\pi}{c}\vec{j} \right)$ se anulează în orice circumstanţe dacă este satisfăcută ecuaţia de continuitate (25). De

aceea, este de preferat să se procedeze la deducerea ecuațiilor electrodinamicii cu expresiile (15) și nu pe altă cale (*)).

Sîntem acum în măsură să scriem sistemul complet al ecuațiilor Maxwell pentru corpuri omogene aflate în repaos față de reperul inerțial de coordonate.

$$\begin{cases} \nabla \vec{E} = \dfrac{4\pi}{\varepsilon} \rho(\vec{r},t) \\ \nabla \vec{H} = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} \nabla \times \vec{E} + \dfrac{\mu}{c} \dfrac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0 \\ \nabla \times \vec{H} - \dfrac{\varepsilon}{c} \dfrac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \dfrac{4\pi}{c} \vec{j}(\vec{r},t) \end{cases} \tag{26}$$

Sistemul de ecuații (26) include implicit și ecuația de conservare (25) — care se poate regăsi ușor aplicînd derivata parțială în timp primei ecuații și divergența, ultimei ecuații. Conservarea sarcinii electrice pare a fi una dintre legile fizice cele mai certe, totuși, din punct de vedere teoretic, ea a reprezentat timp îndelungat un mister deoarece — spre deosebire de conservarea celor 10 mărimi ale mecanicii — nu poate fi corelată cu transformările care lasă invariantă structura geometrică a Universului 4-dimensional. Pentru circumventarea acestei dificultăți s-au făcut încercări cu succes parțial de a extinde dimensionalitatea Universului la mai mult decît 4. Se pare însă că soluția acestei probleme este legată de celebra formulă a lui Gell Mann & Nishijima prin care sarcina este corelată cu niște numere cuantice ce corespund așa ziselor simetrii extraspațiale Astfel se explică atît natura discretă a sarcinii cît și invarianța ei în raport cu transformările de inerție.

(7) *Legea forței.* Pentru a studia efectele mecanice (ponderomotoare) ale cîmpurilor electrice și magnetice asupra unui corp care posedă o sarcină electrică trebuie definită forța ce se exercită asupra corpului din partea cîmpurilor respective. Aceasta a constituit o problemă centrală a electrodinamicii, vreme îndelungată, începînd cu legea lui Coulomb de interacție a două sarcini punctuale și sfîrșind cu legea lui O. Heaviside (1889) și H. A. Lorentz (1892), pe care o redăm în continuare

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\vec{p}) = q\left(\vec{E} + \mu \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{H}\right) \tag{27}$$

Studiile lui Lorentz (1897) asupra electronului au dus la concluzia că masa de inerție, legată de impuls prin relația lui Newton $\vec{p} = m\vec{v}$ variază cu viteza particulei în raport cu sistemul inerțial de observație potrivit celebrei formule

$$m(\vec{v}) = m(0)\left[1 - \frac{\vec{v}^2}{c^2}\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{28}$$

(*) Utilizarea primei ecuații (13) trebuie făcută cu rezervă, ea putînd duce la contradicții care nu aparțin de loc sistemului de ecuații al lui Maxwell, la deducerea căruia s-a utilizat a doua ecuație (13). Această distincție între cele două ecuații (13) reflectă caracterul oarecum formal al inducției „magnetoelectrice. Situație care nu se întîmplă cu inducția electromagnetică pentru care atît formula (7) cît și formula (10) sînt deopotrivă de valabile.

Formula (27), împreună cu specificarea subsecventă asupra impulsului, constituie formularea modernă a legii forței electrodinamice. Pe vremea lui Lorentz, se obișnuia totuși o altă formă, echivalentă, care sugera mai puternic conceptele mecanicii Newtoniene, anume

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(m_0\vec{v}) = \left(1 - \frac{\vec{v}^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}_{q} \left\{\vec{E} - \frac{1}{c^2}\vec{v}(\vec{v}\cdot\vec{E}) + \mu\frac{\vec{v}}{c}\times\vec{H}\right\} \tag{29}$$

Potrivit formulei (29), se putea scrie, la fel ca în mecanica lui Newotn, fie $m_0\vec{a}$ fie $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(m_0\vec{v})$, pe de altă parte se da o explicație dinamică principiului lui Einstein potrivit căruia corpurile materiale nu pot depăși niciodată viteza luminii în vid. Într-adevăr, din (29) rezultă că pentru $v = c$ accelerația corpului se anulează. Deși cîmpurile continuă să existe, ele nu mai pot acționa asupra corpului, care se va afla astfel într-o stare de inerțialitate sui-generis. Astăzi forma (29) nu se mai utilizează decît foarte rar. Preferința aproape unanimă pentru varianta (27) se explică prin aceea că ea este mai proprie formulărilor relativiste ale electrodinamicii. Explicația dinamică a imposibilității depășirii vitezei luminii constă acum în faptul că pentru $v = c$ masa de inerție a corpului devine infinită (după 28) și nici un cîmp de instensitate finită nu va mai putea să-i crească viteza peste c.

Cele 7 legi investigate pînă acum epuizează problema formulării electrodinamicii în corpurile izotrope și omogene. Pentru a merge mai departe, trebuie să facem noi aserțiuni asupra modului de a scrie ecuațiile lui Maxwell în situația cînd ε și μ — rămînînd încă niște mărimi scalare — vor putea varia în termeni de coordonate spațiale și timp. Motivarea alegerii se raportă — așa cum vom avea ocazia să constatăm mai departe — la structura discretă (atomo-moleculară) a corpurilor macroscopice și la origina surselor pentru cîmpurile electrice și magnetice. Din punct de vedere macroscopic însă, caracterul legilor ce vor urma, și pe care le vom numi „legi de material", este pur empiric. Scriem așadar, într-un mod mai general decît în (26):

$$\begin{aligned} &\nabla(\varepsilon\vec{E}) = 4\pi\rho \qquad && \nabla\times\vec{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\mu\vec{H}) = 0 \\ &\nabla(\mu\vec{H}) = 0 \qquad && \nabla\times\vec{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\vec{E}) = \frac{4\pi}{c}\vec{j} \end{aligned} \tag{30}$$

ceea ce ne sugerează definirea a doi noi vectori

(8) *Vectorul „deplasare electrică"*

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E} \tag{31}$$

(9) *Vectorul „deplasare magnetică"*

$$\vec{B} = \mu\vec{H} \tag{32}$$

Aceste denumiri puțin neobișnuite își au oarecum justificarea în primele studii asupra efectelor cîmpurilor electrice și magnetice asupra corpurilor macroscopice, cînd structura atomo-moleculară era luată în conside-

rație pe baza unor modele matematice simplificate (în special oscilatori). Tot din aceste motive mărimile (ε, μ) se numesc uneori capacități inductive. Trebuie, în sfîrșit, să mai adăugăm încă o lege de material, care leagă între ei vectorii $\vec{j}$ (densitate de curent) și $\vec{E}$ (cîmp electric)

$$\vec{j} = \lambda \vec{E} \tag{33}$$

Ea aparține fizicianului Georg Simon Ohm (1827). Constanta care apare în formula (33) se numește conductibilitate. Încercarea de a estima această constantă pe baza fizicii statistice clasice a constituit un exemplu tipic care reclama introducerea statisticii cuantice a unui ansamblu de fermioni. Cele 10 legi expuse pînă acum duc în mod univoc la sistemul de ecuații al lui Maxwell & Lorentz, pe care de altfel l-am și scris în notația vectorială proprie electrodinamicii (Sir Oliver Heaviside, 1885).

Electrodinamica corpurilor în mișcare. Considerații istorice.

Pînă acum am studiat fenomenele electrice și magnetice într-un sistem de referință inerțial, față de care corpurile în care au loc fenomenele respective sînt în repaos. Rezultatul acestui studiu este sintetizat în ecuațiile lui Maxwell. Problema electrodinamicii corpurilor în mișcare în raport cu referențialul inerțial este direct legată de cerința de a pune ecuațiile electrodinamicii în acord cu principiul universal al inerției. În formularea clasică, aceasta înseamnă invarianța formei ecuațiilor electrodinamicii la grupul de transformări Galileo — fapt care s-a constatat imediat a nu avea loc. S-a declanșat cunoscuta criză din istoria fizicii care a dus pînă la urmă la o revizuire radicală a conceptelor Newtoniene de spațiu și timp (Albert Einstein, 1905). Pe scurt, lucrurile s-au petrecut în felul următor : S-au modificat mai întîi ecuațiile electrodinamicii pentru a le pune în acord cu transformările Galileo (Hertz), dar efectele prezise de teoria astfel schimbată n-au fost confirmate de experiență. Între timp, apare o lucrare a lui H. Poincaré (1905) în care se demonstrează că dacă transformările de coordonate și timp, găsite de către H. Lorentz în baza unor raționamente intuitive legate de propagarea energiei electromagnetice printr-un mediu elastic hipotetic numit „ether", ar fi simetrizate, ele ar forma un grup de transformări față de care ecuațiile electrodinamicii ar rămîne invariante. Totuși, acestea nu puteau fi încă identificate cu niște transformări de inerție deoarece era imposibil de conciliat ideea mișcării printr-un mediu material (substanța etherului) care trebuia să producă efecte dinamice cu ideea mișcării inerțiale (substrasă acțiunii forțelor). În același an 1905, apare lucrarea lui A. Einstein în care se admite că energia electromagnetică se poate propaga și în vid, nu numai într-un mediu material. Einstein introduce ca o axiomă faptul că viteza de propagare în vid a undelor electromagnetice, în raport cu un sistem de referință inerțial arbitrar, este constantă. Rezultatul negativ al experienței lui Michelson capătă astfel o explicație simplă și naturală. Dacă punctul de plecare al lui Einstein era corect, atunci însemna ca din ecuațiile electrodinamicii, prin suspendarea conceptului de propagare elastică în ether și prin introducerea axiomei despre constanța vitezei de propagare a luminii în vid, să se deducă transformările lui Lorentz sub forma simetrizată propusă

de H. Poincare (*). Tocmai acest lucru îl face Einstein în lucrarea sa, punînd astfel bazele unei noi mecanici — mecanica relativistă (**). Acum contradicţia care produsese atîta necaz era înlăturată. Într-adevăr, contestînd existenţa etherului, se contestă totodată şi pretinsele efecte dinamice cauzate de ether şi se puteau identifica transformările lui Lorentz (care prin simetrizare formau grup) cu transformările de inerţie. Toate efectele care — pînă la Einstein — erau considerate ca fiind datorite etherului (efecte „dinamice") apar acum ca simple efecte cinematice (inerţiale) ca urmare a amestecării relativiste a coordonatelor spaţiale şi a timpului, la trecerea de la un reper inerţial la altul.

Q-vectori. Nu mai insistăm asupra acestor chestiuni de istoria electrodinamicii, ci revenim la problema în sine — demonstrarea invarianţei ecuaţiilor lui Maxwell-Lorentz faţă de grupul de transformări al lui Lorentz. În acest scop vom utiliza formalismul Q-vectorilor care ne permite să păstrăm noţiunile de reper Cartesian şi mărime vectorială. În plus, valoarea euristică a acestei metode va apare evidentă prin sine, deoarece ecuaţiile de evoluţie ale Q-vectorilor sînt — în baza unor aserţiuni convenţionale dar plauzibile — formal identice cu ecuaţiile lui Maxwell. Fie în acest scop $T_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4$) un tensor strîmb simetric de rang 2, definit într-un spaţiu plat a cărui metrică este $ds^2 = dx_\alpha\, dx^\alpha$, $x^\alpha = (\vec{r}, ict)$. Tensorul $T_{\alpha\beta}$ satisface relaţia $T_{\alpha\beta} + T_{\beta\alpha} = 0$. Potrivit teoriei relativităţii, forma diferenţială ds^2 rămîne invariantă faţă de transformările de inerţie

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{V} t_0 g + (\gamma - 1)\frac{(\vec{V}\vec{r}_0)\,\vec{V}}{\vec{V}^2}$$

$$t = \left(t_0 + \frac{\vec{V}\vec{r}_0}{c^2}\right)\gamma,\quad \gamma = \left(1 - \frac{\vec{V}^2}{c^2}\right)^{-1/2} \tag{34}$$

Dorim acum să studiem comportarea lui $T_{\alpha\beta}$ la aplicarea unei transformări (34). În acest scop este convenabil, aşa cum a arătat H. A. Kramers, să introducem următorul vector complex tri-dimensional:

$$\vec{Q} = \vec{U} + i\vec{\tilde{U}};\; U = \frac{1}{i}(\vec{i}\,T_{14} + \vec{j}\,T_{24} + \vec{k}\,T_{34}),\; \vec{\tilde{U}} = (\vec{i}\,T_{32} + \vec{j}\,T_{13} + \vec{k}\,T_{21}) \tag{35}$$

pe care îl vom numi de aici încolo Q-vector. Este evident că toate componentele distincte ale lui $T_{\alpha\beta}$ se găsesc în $\vec{Q}$. Celelalte componente se obţin din acestea în baza antisimetriei lui $T_{\alpha\beta}$. Prin urmare, vectorul $\vec{Q}$ caracterizează complet tensorul $T_{\alpha\beta}$. Transformarea inerţială a unei mărimi

*) *N. B.* Einstein nu cunoştea, dinainte forma simetrizată a transformărilor, propusă de H. Poincare, deoare cele două lucrări — a lui H. Poincare şi a lui A. Einstein — au apărut aproape simultan.

**) Pentru simplificarea demonstraţiei, Einstein presupune dinainte că transformările sînt liniare. Această restricţie este însă neesenţială, deoarece, aşa cum a arătat V. A. Fock, ne putem dispensa de ea cu preţul unor complicaţii de ordin matematic.

4-dimensionale, cu caractere de varianță date, se face, după cum se știe, cu ajutorul matricii lui Lorentz.

$$L_\beta^\alpha \ (\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4)$$

$$L_j^i = \delta_j^i + (\gamma - 1)\frac{V^i V_j}{\vec{V}^2}, \ L_4^i = \frac{\gamma}{ic} V^i, \ L_i^4 = -\frac{\gamma}{ic} V^i, \ L_4^4 = \gamma \quad (36)$$

$$(i, j = 1, 2, 3)$$

Pentru transformarea lui $T_{\alpha\beta}$, vom scrie, potrivit regulei standard, $T_{\alpha\beta} = L_\alpha^\mu \ L_\beta^\nu \ T_{\mu\upsilon}^{(0)}$. În termeni de Q-vectori, rezultatul se exprimă prin formula:

$$\vec{Q} = \left\{\gamma \vec{Q}_0 + \frac{i}{c}\gamma(\vec{V} \times \vec{Q}_0) - (\gamma - 1)\frac{(\vec{Q}_0 \vec{V})\vec{V}}{\vec{V}^2}\right\} \quad (37)$$

Prin ridicare la pătrat, obținem $\vec{Q}^2 = \vec{Q}_0^2$, ceea ce înseamnă că pentru un Q vector transformarea Lorentz se reduce la o simplă transformare ortogonală complexă în spațiul Euclidian cu trei dimensiuni. Prin înmulțire scalară cu vectorul vitezei relative $\vec{V}$ obținem un al doilea invariant $\vec{Q}\vec{V} = \vec{Q}_0\vec{V}$. Față de rotații în E_3, $\vec{Q}$ se comportă ca un vector tridimensional obișnuit. Această afirmație se poate verifica pe baza transformării infinitesimale $\vec{Q} = \vec{Q}_0 + i\delta\vec{q} \times \vec{Q}_0$ unde $\delta\vec{q} = \frac{1}{c}\delta\vec{V} + i\delta\vec{\omega}$ este el însuși un Q-vector, deoarece viteza infinit lentă a transformării de inerție împreună cu vectorul unghiular al rotației infinit încete, formează un tensor strîmb simetric. După efectuarea unor calcule ușoare, pe care nu le mai redăm, putem găsi pentru Q-vectori proprietățile subsecvente

1) Produsul interior a doi Q-vectori este un invariant

2) Produsul exterior a doi Q-vectori este de asemenea un Q-vector.

3) Suma (vetorială) a doi Q-vectori este încă un Q-vector. Proprietățile de reflecție spațială se obțin simplu din (37) aplicînd odată operația de reflecție (notată printr-un mic cerc pus deasupra mărimii respective), a doua oară conjugarea complexă și apoi comparînd rezultatele (se are în vedere că la reflecția spațială vectorul V își schimbă semnul). Se obține

$$\overset{\circ}{\vec{Q}} = \Lambda \vec{Q}^* \quad (38)$$

unde Λ este, în general, o mărime complexă $\Lambda = \mathrm{Re}\,\Lambda + i\,\mathrm{Im}\Lambda$. Separînd părțile reală și imaginară, obținem sistemul de ecuații

$$\overset{\circ}{\vec{U}} = \mathrm{Re}\Lambda\vec{U} + \mathrm{Im}\Lambda\overset{\sim}{\vec{U}}, \ \overset{\circ}{\overset{\sim}{\vec{U}}} = \mathrm{Im}\,\Lambda\vec{U} - \mathrm{Re}\Lambda\overset{\sim}{\vec{U}} \quad (39)$$

Aplicăm acum operația de reflecție spațială chiar asupra acestui sistem și avem în vedere că prin reflectarea mărimilor $(\overset{\circ}{\vec{U}}, \overset{\circ}{\overset{\sim}{\vec{U}}})$ se obțin mărimile originale $(\vec{U}, \overset{\sim}{\vec{U}})$. Mărimile reflectate ce vor apare în partea dreaptă a

ecuațiilor le vom explicita cu ajutorul însuși al sistemului de ecuații de mai sus. Obținem

$$\vec{U} = (\mathrm{Re}^2\Lambda + \mathrm{I}_m^2\Lambda)\vec{U},\ \tilde{\vec{U}} = (\mathrm{Re}^2\Lambda + \mathrm{I}_m^2\Lambda)\tilde{\vec{U}} \tag{40}$$

De aici rezultă că $\Lambda^*\Lambda = 1$, adică $\Lambda = e^{i\vartheta}$. Legea de transformare a Q-vectorului față de reflecția spațială devine

$$\vec{Q} = e^{i\vartheta}\vec{Q}^* \tag{41}$$

Să efectuăm acum o transformare a Q-vectorului

$$\vec{Q}_R = f(\vartheta)\,\vec{Q} \tag{42}$$

care să-i lase invariant modulul și să realizeze în același timp o separare a stărilor de paritate. Aceste condiții se traduc prin relațiile

$$f^*(\vartheta)f(\vartheta) = 1,\ \overset{\circ}{\vec{Q}}_R = -\vec{Q}_R^* \tag{43}$$

Mărimea $f(\vartheta)$ este astfel unic determinată

$$f(\vartheta) = ie^{-i\frac{\vartheta}{2}} \tag{44}$$

În notația convenabilă ($\vec{Q}_R = \vec{U}_R + i\tilde{\vec{U}}_R,\ \vec{U}_R = \vec{E},\ \tilde{\vec{U}}_R = \vec{H}$) transformarea căutată se scrie:

$$\vec{E} = \sin\frac{\vartheta}{2}\vec{U} - \cos\frac{\vartheta}{2}\tilde{\vec{U}},\ \vec{H} = \sin\frac{\vartheta}{2}\tilde{\vec{U}} + \cos\frac{\vartheta}{2}\vec{U} \tag{45}$$

Dat fiind că mărimea $\vec{Q}_R$ se transformă la o reflecție a coordonatelor potrivit prescripției standard, rezultă că $\vec{E}$ este un vector polar (ortovector) iar $\vec{H}$ un vector axial (pseudo-vector). Nu este greu de arătat — printr-un exemplu elocvent — că și Q-vectorul reversat în timp satisface o relație de forma (41). În acest scop, construim din 2—4 vectori $(\vec{A}, iQ_A)$, $(\vec{B}, iQ_B)$ un Q-vector. $\vec{Q} = (Q_B\vec{A} - Q_A\vec{B}) - i(\vec{A}\times\vec{B})$. La o reflecție spațială $\vec{Q}$ satisface relația $\vec{Q} = -\vec{Q}^*$ și deci putem scrie $\vec{Q} = \vec{E} + i\vec{H}$ ($\vec{E}$—ortovector, $\vec{H}$—pseudovector). La schimbarea sensului de curgere a timpului (Q_A, Q_B) își schimbă semnul iar ($\vec{A}, \vec{B}$) rămîn neschimbați. Rezultă atunci că reversia temporală are același efect ca și reflecția spațială $\vec{Q}^T = -\vec{Q}^*$ și că mărimea Q rămîne invariantă la reflecția de Univers $(\hat{T}\hat{P})\,\overset{\odot}{\vec{Q}} = \vec{Q}$. Mai general, se poate procedea cu matricea Lorentz L_β^α. Se aplică transformarea de inerție 4-vectorului poziție-epocă $x^\alpha \to L_\lambda^\alpha\, x^\lambda\,(0)$ și apoi se efectuează asupra relației respective operația de reversie temporală. Din compararea expresiei reversate cu cea originală rezultă relația $(L_\beta^\alpha)^T = (L_\beta^\alpha)^*$. Dar potrivit lui (36), conjugarea complexă și reflecția

spațială ($V^i \to -V^i$) au același efect asupra matricii L^α_ξ. Concluzia este aceea că, pînă la un factor de fază, $\vec{Q}$ și $\vec{Q}^T$ sînt identici (Pentru orto Q-vectori $\vec{E} + i\vec{H}$ factorul de fază este așa cum am văzut $+1$). Dacă dorim putem să punem transformarea (42) sub formă tensorială. În acest scop ne amintim legătura între tensorii strîmb simetrici și Q-vectori. Formula este:

$$T_{\alpha\beta}(R) = \left(\sin\frac{\vartheta}{2}\,\delta^\mu_\alpha\,\delta^\nu_\beta + \frac{i}{2!}\cos\frac{\vartheta}{2}\,\varepsilon^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\right) T_{\mu\nu} = T_{\alpha\beta}\sin\frac{\vartheta}{2} + \\ + i\tilde{T}_{\alpha\beta}\cos\frac{\vartheta}{2} \qquad (46)$$

unde delta designează simbolul lui Kroenecker iar epsylon tensorul lui Levi-Civita. Tilda subliniază caracterul dual al tensorului respectiv, iar indexarea R se referă la faptul că stările de paritate sînt separate în sensul relației (43). Deoarece $T_{\alpha\beta}(R)$ este tot un tensor strîmb simetric și deoarece relația (35) este valabilă pentru orice atare tensor, rezultă că și $\vec{Q}_R$ este un Q-vector și deci satisface proprietățile enunțate pentru aceste mărimi. În particular din invarianța lui $\vec{Q}^2_R$ rezultă scalarul $(\vec{E}^2 - \vec{H}^2)$ și pseudoscalarul $\vec{E}\vec{H}$. Observăm că deja vectorii $(\vec{E}, \vec{H})$ seamănă puternic cu vectorii electric și magnetic din secțiunea întîia a lucrării noastre. Vom vedea însă că această analogie merge mult mai departe.

Caracterizarea dinamică a Q-vectorilor. Admitem că — în general — mărimea $\vec{Q}_R = \vec{U}_R + i\vec{\tilde{U}}_R$ depinde atît de coordonatele Cartensiene (x, y, z) cît și de timp (*). După cum se știe din analiza vectorială, un vector atemporal este caracterizat dacă se dau rotorul și divergența lui. În cazul cînd vectorul depinde nu numai de coordonatele spațiale, ci și de timp, pentru caracterizarea dinamică se cere și derivata parțială în timp. Aceste trei mărimi $\nabla \times \vec{Q}$, $\frac{\partial \vec{Q}}{\partial t}$ și $\nabla\vec{Q}$ trebuie astfel organizate încît să ducă la ecuațiile de mișcare Lorentz — invariante ale Q-vectorului. În acest sens facem următoarea aserțiune convențională: „Dinamica unui Q-vector cu semnificație fizică este descrisă de ecuații diferențiale cu derivate parțiale de ordinul I". Din discuția de mai sus rezultă că cea mai simplă cale de obținere a ecuațiilor respective este aceea de a grupa mărimile caracteristice ale Q-vectorului într-un 4-vector

$$Z^\alpha = \left(c_1\nabla \times \vec{Q} + c_2\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{Q}}{\partial t},\ \Delta\vec{Q}\right) \qquad (47)$$

Coeficienții (C_1, C_2) vor fi determinați tocmai pe baza condiției ca Z^α să se compare cu un 4-vector față de transformările de inerție. Procedînd cu o transformare infinit lentă $\vec{r} = \vec{r}_0 + t_0\delta\vec{V}$, $t = t_0 + \frac{1}{c^2}\vec{r}_0\delta\vec{V}$ și avînd în

---

*) De aici înainte vom suprima indexarea R și vom subînțelege că ne referim totdeauna la Q-vectori de forma $\vec{U}_R + i\vec{U}_R$.

vedere că $(\vec{Z}, Z_4)$ se transformă ca $(\vec{r}, ict)$ obținem, după efectuarea unor calcule pe care nu le mai reproducem : $C_1 = -1$, $C_2 = +i$. În concluzie, Z^α este — cu precizarea făcută — un 4-vector

$$Z^\alpha = \left(\frac{i}{c} \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} - \Delta \times \vec{Q}, \nabla \vec{Q} \right) \tag{48}$$

Deoarece, în baza legii de transformare $\overset{\circ}{\vec{Q}} = -\vec{Q}^*$, starea de paritate a lui Z^α nu este bine definită $\overset{\circ}{Z}{}^\alpha_i = (Z^\alpha_i)^*$, 4-vectorul Z^α poate fi descompus într-un 4-vector și un 4 pseudo-vector

$$Z^\alpha = -iF^\alpha + \tilde{G}^\alpha \tag{49}$$

$$F^\alpha = \left(+\Delta \times \vec{\tilde{U}} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{U}}{\partial t}, \; i \Delta \vec{U} \right), \; \tilde{G}^\alpha = \left(-\Delta \times \vec{U} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{\tilde{U}}}{\partial t}, i \Delta \vec{U} \right)$$

După cum se poate verifica direct prin calcul, F^α și $\tilde{G}^\alpha$ sînt mărimi. conservative

$$F^\alpha_{,\alpha} = 0, \quad \tilde{G}^\alpha_{,\alpha} = 0 \tag{50}$$

Notînd J^α, $\tilde{J}^\alpha$ doi 4-vectori conservativi nedefiniți, ecuațiile de evoluție ale Q-vectorului se pot scrie sub forma condensată

$$F^\alpha - J^\alpha = 0, \quad \tilde{G}^\alpha - \tilde{J}^\alpha = 0 \tag{51}$$

Este de asemenea util pentru scopul urmărit de noi să considerăm și mărimile subsidiare 4-dimensionale

$$f^\alpha = (+\vec{p} \times \vec{\tilde{U}} + q\vec{U}, i\vec{p} \cdot \vec{U}), \; \tilde{g}^\alpha = (-\vec{p} \times \vec{U} + q\vec{\tilde{U}}, i\vec{p} \cdot \vec{\tilde{U}}) \tag{52}$$

obținute din F^α și $\tilde{G}^\alpha$ prin substituția formală $\frac{\partial}{\partial x^\alpha} \to p_\alpha = (\tilde{p}, iq)$ care nu schimbă caracterul de varianță al mărimilor originale.

Forma covariantă a ecuațiilor Electrodinamicii.

Deoarece avem la dispoziție 4 vectori tridimensionali,2 cu caracter orto $(\vec{E}, \vec{D})$ și doi cu caracter pseudo $(\vec{H}, \vec{B})$, încercăm să-i grupăm în doi Q-vectori. Avem, evident, de ales între varianta $(\vec{E} + i\vec{H})$, $(\vec{D} + i\vec{B})$ și alternativa $(\vec{D} + i\vec{H})$, $(\vec{E} + i\vec{B})$. Prima posibilitate se exclude, deoarece calculele efectuate în această ipoteză nu ar duce la un efect relevant al influenței mediului material asupra fenomenelor electrodinamice. Ne rămîne gruparea acelaltă, în care ambii Q-vectori sînt afectați de prezența mediului material

$$\vec{k}_1 = \vec{D} + i\vec{H}, \quad \vec{k}_2 = \vec{E} + i\vec{B} \tag{53}$$

Este convenabil în acest caz să introducem notația auxiliară

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \quad \vec{B} = \vec{H} - 4\pi\vec{M} \tag{54}$$

Este evident că, deoarece diferența a doi Q-vectori este tot un Q-vector, mărimea $\vec{k}_3 = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 = 4\pi(\vec{P} + i\vec{M})$ are caracter de Q-vector. Să formăm acum 4-vectori care caracterizează din punct de vedere dinamic Q-vectorii $\vec{k}_1$ și $\vec{k}_2$. Potrivit rețetei (49) aceștia sînt

$$\begin{cases} \left(+\nabla\times\vec{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{D}}{\partial t}, i\nabla\vec{D}\right) = f^\alpha \\ \left(-\nabla\times\vec{D} - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{H}}{\partial t}, i\nabla\vec{H}\right) = \tilde{f}^\alpha \end{cases} \quad \begin{cases} \left(+\nabla\times\vec{B} - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}, i\nabla\vec{E}\right) = g^\alpha \\ \left(-\nabla\times\vec{E} - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}, i\nabla\vec{B}\right) = \tilde{g}^\alpha \end{cases} \tag{55}$$

Nu toți acești 4-vectori sînt însă independenți. Într-adevăr, în baza definițiilor (54) ecuațiile pentru $\tilde{f}^\alpha$ și g^α pot fi aduse la forma

$$\left(-\nabla\times\vec{E} - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}, i\nabla\vec{B}\right) = \tilde{f}^\alpha - 4\pi\left(-\nabla\times\vec{P} - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{M}}{\partial t}, i\nabla\vec{M}\right)$$

$$\left(+\nabla\times\vec{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{D}}{\partial t}, i\nabla\vec{D}\right) = g^\alpha + 4\pi\left(\nabla\times\vec{M} - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{P}}{\partial t}, i\nabla\vec{P}\right) \tag{56}$$

Din comparația între (55) și (56) obținem

$$\tilde{f}^\alpha = \tilde{g}^\alpha + 4\pi\left(-\nabla\times\vec{P} - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{M}}{\partial t}, i\nabla\vec{M}\right)$$

$$g^\alpha = f^\alpha - 4\pi\left(\nabla\times\vec{M} - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{P}}{\partial t}, i\Delta\vec{P}\right) \tag{57}$$

În concluzie putem reține numai ecuațiile pentru f^α și $\tilde{g}^\alpha$ din (55). Pentru a merge mai departe cu construcția teoriei de cîmp, admitem o a doua aserțiune fundamentală: 4-vectorii f^α (orto) și $\tilde{g}^\alpha$ (pseudo) sînt — pînă la o constantă — identici cu 4-vectorii de curent și pseudo-curent

$$f^\alpha = 4\pi\frac{1}{c}(\rho\vec{v}, ic\rho), \quad \tilde{g}^\alpha = 4\pi\frac{1}{c}(\tilde{\rho}\vec{v}, ic\rho) \tag{58}$$

Pentru îndeplinirea relațiilor de forma (50) de către 4-vectorii din (58) trebuie să avem satisfăcute ecuațiile de continuitate

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla(\rho\vec{v}) = 0, \quad \frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t} + \nabla(\tilde{\rho}\vec{v}) = 0 \tag{59}$$

Ecuaţiile diferenţiale ale electrodinamicii obţinute pe această cale sînt următoarele:

$$\begin{cases} \nabla \times \vec{H} - \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \vec{D}}{\partial t} = +4\pi \dfrac{1}{c}\,\vec{\rho v} \\ \nabla \times \vec{E} + \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -4\pi \dfrac{1}{c}\,\vec{\rho}\,\vec{v} \end{cases} \qquad \begin{cases} \nabla \vec{D} = 4\pi\rho \\ \nabla \vec{B} = 4\pi\rho \end{cases} \tag{60}$$

Va urma

DIFUZIA THOMSON – METODA DE INVESTIGARE A IONOSFEREI

DUMITRU C. IONESCU
(Facultatea de Fizică – Univesitatea Bucureşti)

W. E. Gordon în 1958 a fost primul care a prezis că dacă un fascicol de unde radio este trimis în ionosferă, o parte extrem de mică, dar măsurabilă, din puterea fascicolului incident ar putea fi difuzată spre Pămînt de către electronii liberi distribuiţi întîmplător în ionosferă.

Acest tip de difuzie nu a putut fi prezis de teoria magneto-ionică în care se consideră că electronii formează un mediu al cărui indice de refracţie variază în mod continuu. Această difuzie se datoreşte în primul rînd fluctuaţiilor de densitate la scară microscopică ale gazului electronic. Intensitatea semnalului difuzat poate fi evaluată cu o bună aproximaţie, considerînd că puterea difuzată de fiecare electron este dată de secţiunea eficace de difuzie Thomson σ, egală cu r_e^2 unde $r_e^2 = e^2/mc^2 = 2{,}8 \times 10^{-13}$ cm este raza clasică a electronului. Deoarece electronii sînt presupuşi a fi distribuiţi întîmplător în spaţiu, ei vor difuza incoerent, iar semnalul total va fi suma puterilor difuzate de fiecare electron în parte.

În loc de a însuma contribuţiile individuale ale electronilor, problema poate fi tratată macroscopic calculînd difuzia care reiese din fluctuaţiile indicelui de refracţie. Concepţia indicelui de refracţie variabil este valabilă deoarece lungimea de undă cu care de obicei se lucrează este mult mai mare decît distanţa dintre electroni (egală cu $N^{-1/3}$, unde N este densitatea electronilor). De exemplu, faţă de o lungime de undă de 3 m, $N^{-1/3} = 10$ cm deoarece N nu este de obicei mai mic de $10^3/\text{cm}^3$. Fluctuaţiile indicelui de refracţie sînt presupuse a fi datorate fluctuaţiilor termice întîmplătoare ale densităţii electronilor.

Datorită fluctuaţiilor de densitate, impuse de agitaţia termică a gazului electronic, radiaţia difuzată va fi supusă unui efect Doppler şi ne putem aştepta la o deviaţie de frecvenţă de ordinul $[KT/m]^{1/2}/\lambda$ unde K este constanta lui Boltzman, T temperatura, m este masa electronului, iar λ lungimea de undă.

Lucrînd cu o instalaţie care era capabilă să detecteze această lărgire Doppler ($\nu = 41$ MHz; puterea 1 MW şi o durată în impulsuri de 150 s) Bowles (1958) a verificat că fenomenul este observabil, însă a arătat că semnalul recepţionat ocupă un spectru mai îngust decît cel prevăzut de teoria elementară a lui Gordon. De aceea, el a modificat teoria ţinînd seama de influenţa atracţiei coulombiene dintre electroni şi ionii pozitivi.

Astfel a ajuns la concluzia că totlul se petrece ca și cum difuzia ar fi efectuată de particole fictive a căror viteză termică este apropiată de cea a ionilor, dar a căror secțiune eficace este egală cu cea a electronilor.

Metoda poate fi aplicată și cazului cel mai general în care este prezent și un cîmp magnetic uniform. Asupra diferitelor valori ale parametrilor care interesează în ionosferă (densitatea electronilor N, temperatura electronilor T_e, temperatura ionilor T_i) cîmpul magnetic produce un efect semnificativ numai dacă direcția de propagare a undei radio este perpendiculară pe cîmpul magnetic, sau foarte apropiată de această perpendiculară (în limita a cîtorva grade). Spectrul se strînge tot mai mult pe măsură ce direcția de propagare a undei electromagnetice se apropie de normala pe direcția cîmpului magnetic. Teoria plasmei arată că puterea difuzată nu este afectată cu nimic de prezența cîmpului magnetic uniform, acesta din urmă afectînd numai forma spectrului [1], [2].

Un exemplu de astfel de spectru este dat în fig. 1.

Așa cum se vede pe figură, spectrul undelor difuzate depinde de raportul T_e/T_i.

Avînd un semnal de densitate spectrală $V(x_1, \ldots x_n, \nu)$ unde ν este frecvența, iar $x_1 \ldots x_n$ sînt parametrii de care depinde spectrul (Ex : N, T_e, T_i, etc.) și dacă $N_0(\nu)$ este densitatea spectrală a sgomotului parazit, valorile cele mai probabile ale parametrilor $x_1 \ldots x_n$ sînt date de un sistem de n ecuații de forma [3] :

$$\sum_{m=1}^{p} \frac{\partial V(\nu_m)}{\partial x_i} \cdot \frac{1}{[N_0(\nu_m) + V(\nu_m)]^2} \cdot [X_m^2 - (N(\nu_m) + V(\nu_m))\,\Delta\nu_m] = 0 \quad (1)$$

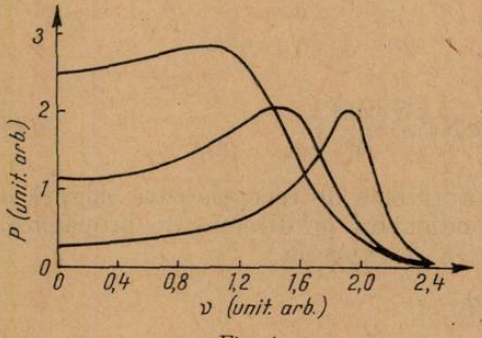


Fig. 1

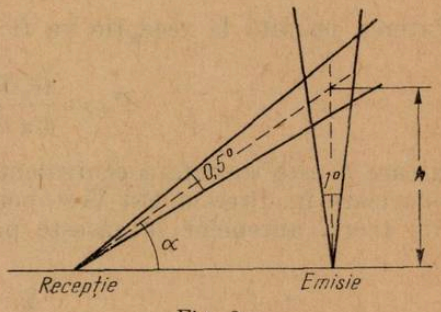


Fig. 2

în care p este numărul intervalelor alăturate în care a fost împărțit domeniul frecvențelor de lucru (ν_1, ν_2), suficient de înguste pentru ca variațiile lui $N_0(\nu) + V(\nu)$ și ale derivatelor lui $V(\nu)$ în raport cu $x_1, \ldots x_n$ să fie neglijabile. x_m este puterea medie observată între momentele 0 și t, într-un interval centrat pe ν_m și de lărgimea $\Delta\nu_m$.

Metoda optimă de determinare a parametrilor $x_1, \ldots x_n$ constă deci în a filtra semnalul observat cu filtre destul de înguste și de a înregistra puterea medie primită în fiecare din aceste filtre între momentele 0 și t. Este suficient apoi să se rezolve numeric sistemul (1) cu ajutorul calculatorului electronic.

Ca exemplu practic de utilizare a acestei metode, prezentăm în cele ce urmează experiența lui M. Petit și colaboratori (1968) [3], [4], a cărei geometrie este dată în fig. 2.

La Saint-Santin în Cantal (2,19° longitudine Est şi 44,65° latitudine Nord) se emite vertical o undă întreţinută. Frecvenţa acestei unde ia alternativ două valori 935 MHz şi 935,1 MHz, cu o frecvenţă de comutare de 3 MHz. Frecvenţele emise sînt stabilizate şi cunoscute cu exactitate. După două comutări ale frecvenţei, semnalul recepţionat la Nancay este analizat de două baterii de filtre a căror frecvenţă centrală corespunde cu a fiecăreia dintre undele emise. Distanţa D dintre punctul de emisie şi cel de recepţie este în jur de 300 Km. Puterea difuzată este recepţionată sub un unghi α faţă de orizontală; h este altitudinea volumului studiat. Unghiul poate fi variat pentru a defini succesiv diferite altitudini. În calcul se neglijează curbura Pămîntului. Ne vom referi în continuare numai la determinarea variaţiei concentraţiei electronilor cu altitudinea.

Considerăm cîştigul celor două antene constant în interiorul volumului v definit de interacţia conurilor celor două antene şi nul în afara acestui volum. (Cîştigul unei antene este de zece ori logaritmul zecimal al coeficientului de directivitate al antenei, iar coeficientul de directivitate este numărul care arată de căte ori ar trebui mărită puterea emiţătorului în cazul folosirii unei antene izotrope în locul celei directive pentru ca intensitatea semnalului la punctul de recepţie să rămînă neschimbată).

Fie G_E cîştigul antenei de emisie şi G_R al celei de recepţie. Dacă P este puterea la emisie, densitatea puterii incidente va fi $G_E P/4\pi h^2$. Dacă σ este secţiunea eficace pe unitatea de unghi solid în direcţia punctului de recepţie, atunci puterea difuzată pe unitatea de unghi solid va fi:

$$\frac{G_E P}{4\pi h^2} \sigma N V$$

Puterea primită la recepţie va fi:

$$P_R = \frac{G_E P}{4\pi h^2} \sigma N V \frac{S \cos^2 \alpha}{D^2} \tag{2}$$

în care S este suprafaţa echivalentă a antenei de recepţie care asigură o polarizare în direcţia Est-Vest perpendiculară pe direcţia de propagare. Din teoria antenelor se găseşte pentru S expresia:

$$S = \frac{G_R \lambda^2}{4\pi}$$

Cu această înlocuire:

$$P_R = \frac{G_E G_R P}{16\pi^2} \sigma N \frac{\lambda^2}{D^2} \frac{\cos^2 \alpha}{\operatorname{tg}^2 \alpha} V \tag{3}$$

Evaluarea volumului de difuzie V se face admiţînd că intersecţia celor două fascicole este un paralelipiped a cărui secţiune într-un plan vertical, care de obicei este un plan meridian şi care trece prin cele două staţii, este un paralelogram (fig. 3).

AB şi CD sînt laturile marginale ale fascicolului definit de razele antenei de emisie, iar AD şi BC ale celui de la recepţie. (Deoarece aceste laturi fac un unghi cel mult egal cu un grad, se poate presupune fără eroare că pentru distanţa h la care se află volumul de studiat, ele sînt paralele)

Dacă θ_1 și θ_2 sînt unghiurile deschidere ale antenei de emisie și respectiv, de recepție în planul meridian; iar θ'_1 și θ'_2 unghiurile de deschidere ale celor două antene în plane perpendiculare pe acesta, dar care intersectează volumul de difuzie și punctele în care se află fiecare stație de emisie, volumul V al paralelipipedului se va afla efectuînd produsul $AK \cdot BC \cdot \inf (D\operatorname{tg}\alpha\, \theta'_1, D/\cos\alpha\, \theta'_2)$. în care prin inf. se înțelege că produsul se face luînd în calcul cea mai mică dintre cantitățile scrise în paranteză.

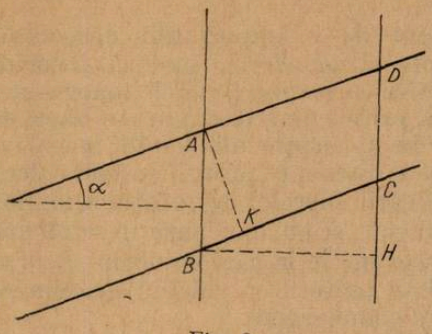


Fig. 3

Pentru cazul experienței lui M. Petit, $D = 300$ Km, iar $\theta'_1 = 2\,\theta'_2$. Făcînd înlocuirile numerice ale celorlalte constante ale aparaturii de lucru, M. Petit a ajuns pentru $P_R(\nu)$ la expresia următoare:

$$P_R(\nu) = 1{,}5 \cdot 10^{-29} \cdot N \cdot V(\nu) \quad \text{sub 175 Km și}$$
$$P_R(\nu) = 1{,}5 \cdot 10^{-29} \cdot N \cdot V(\nu) \frac{1}{2 \sin \alpha} \quad \text{peste 175 Km.} \qquad (4)$$

în care $V(\nu)$ este funcția de distribuție spectrală. σ este legată de $V(\nu)$ prin relația:

$$\sigma = \frac{1}{2}\sigma_e \int_{\nu_1}^{\nu_2} V(\nu)\, d\nu$$

în care σ_e este secțiunea eficace de difuzie Thomson.

În relațiile (4) P_R este exprimată în watt, iar N în cm^{-3}.

Instalația de la recepție este capabilă să furnizeze pe $P_R(\nu)$ și pe $V(\nu)$.

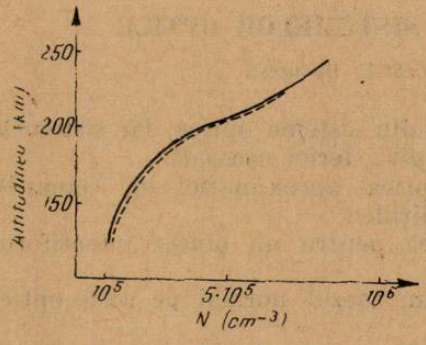


Fig. 4

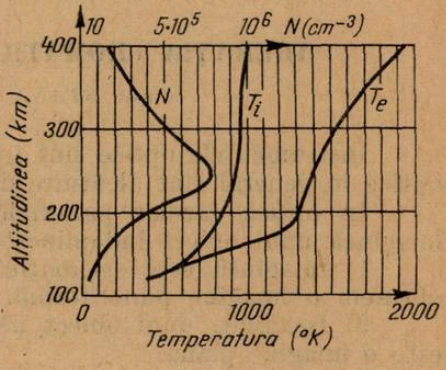


Fig. 5

Pentru a avea o imagine a gradului de precizie cu care se determină N folosind această metodă, reproducem în fig. 4 un grafic în care curba plină reprezintă variația lui N cu altitudinea dedusă prin difuzie Thomson, iar linia întreruptă reprezintă variația lui N cu altitudinea, înregistrată în același timp, cu ajutorul ionosondelor. Așa cum se vede în grafic, cele două curbe aproape se suprapun.

În figura 5 este prezentat un grafic tipic de variație a lui N, T_e și T_i cu altitudinea, obținut prin metoda prezentată mai înainte. În ceeace

privește densitatea electronilor N, se observă că are o variație continuă cu altitudinea, cu un singur maxim la 250 km înălțime. Celelalte înregistrări efectuate de M. Petit arată, deasemenea, o variație continuă a densității electronilor cu altitudinea, cu un singur maxim în jur de 250—300 Km.

Aceste rezultate experimentale sînt de o importanță deosebită. Ele infirmă ipoteza stratificării multiple a ionosferei, ipoteză izvorîtă din necesitatea explicării frecvențelor critice care apar pe unele ionograme.

Dar multe dintre aceste frecvențe critice pot fi explicate dacă se iau în considerație frecvențele proprii de absorpție ale ionilor negativi moleculari de oxigen și hidrogen [5]. Aceste fracvențe proprii au fost calculate de Th. V. Ionescu cu ocazia cuantificării energiei de rotație a ionilor negativi moleculari de oxigen și de hidrogen, și au fost puse în evidență în experiențele de laborator [6], [7]. Frecvențele la care se obțin absorpțiile în laborator coincid cu cele calculate teoretic și coincid deasemeni și cu frecvențele critice de pe o serie de ionograme.

Ipoteza stratificării multiple a ionosferei a fost infirmată deasemeni și de măsurătorile directe efectuate în ionosferă cu ajutorul rachetelor, care au indicat pentru N tot o variație continuă cu altitudinea.

BIBLIOGRAFIE

1. *J. T.Dougherty, D. T. Farley*, Proc. Roy. Soc., A 259, p. 79 (1960).
2. *D. P Farley, J. P. Dougherty, D. W. Barron*, Proc. Roy, Soc., A 263, 238 (1961).
3. *M. etit*, Ann. de Gèophysique, Tom. 24, Nr. 1, p. 1—38 (1968).
4. *H. Carru, M. Petit, G. Vasseur, P. Waldteufel*, Ann. de Gèophysique, Tom. 23, Nr. 4. p. 455—467 (1967).
5. *Th. V. Ionescu*, Rev. Phys., Bucharest, 1, 19 (1956).
6. *Th. V. Ionescu, O. C. Gheorghiu*, Rev. Phys. Bucharest, 4, 113 (1959).
7. *Th. V. Ionescu, D. C. Ionescu*, Rev. Phys. Bucharest, 9, 847 (1967).

ABERAȚIA CROMATICĂ A SISTEMELOR OPTICE

de asit. *STANA RUSENESCU*. București

Instrumentele optice sînt formate din sisteme optice, iar sistemele optice în general sînt alcătuite din dioptri sferici coaxiali.

În optica razelor paraxiale [1]), optica aproximației lui Gauss [2]), imaginea unui obiect îndeplinește condițiile :

1) Imaginea este stigmatică, adică pentru un obiect punctiform obținem o imagine punctiformă.

2) Imaginea unui obiect mic, plan, așezat normal pe axul optic, este o imagine plană.

3) Imaginea este ortoscopică, adică nu este deformată, deci este asemănătoare obiectului.

Dacă întrebuințăm fascicule de lumină largi sau fascicule mult înclinate față de axul optic, obținem imagini deformate și nepunctiforme, adică imagini cu aberații.

[1]) Se numesc raze paraxiale, razele care formează cu axul optic unghiuri atît de mici, încît sinusurile și tangentele lor se pot considera aproximativ egale cu unghiurile corespunzătoare, iar cosinusurile se pot socoti aproximativ egale cu unitatea.

[2]) Aproximația făcută în cazul razelor paraxiale ($\sin \sigma \approx \sigma \operatorname{tg} \sigma \approx \sigma$ și $\cos \sigma \approx 1$), se numește aproximația lui Gauss și stă la baza unor relații fundamentale din optica geometrică.

Studiul amănunțit al aberațiilor optice, cunoașterea mărimii aberațiilor, cunoașterea mijloacelor prin care putem diminua efectele aberațiilor — ne dă posibilitatea să obținem imagini cît mai fidele obiectului prin intermediul instrumentelor optice.

Aberațiile sistemelor optice sînt variate; există aberații de curbura cîmpului, aberații de sfericitate, aberații zonale, aberația coma, aberația de distorsiune, aberația cromatică.

Aberațiile de sfericitate, astigmatism, coma dau pentru un obiect punctual o imagine nepunctuală. Aberația de distorsiune se referă la forma imaginii obținute în comparație cu forma obiectului (se observă aberație de distorsiune în pernă și aberație de distorsiune în butoi).

În marea majoritate a cazurilor, în instrumentele optice, se folosește lumina albă. Lumina albă fiind lumină compusă, la formarea imaginilor trebuie luat în considerare faptul că fenomenele apar simultan pentru toate radiațiile componente, iar indicele de refracție depinde de lungimea de undă a radiației; acestea generează deformări ale imaginilor, cauzînd aberația numită aberație cromatică.

Ne propunem să obținem valoarea aberației cromatice, lucrînd în aproximația Gauss, pentru o lentilă convergentă, subțire, situată în aer.

Puterea optică a lentilei considerate este:

$$\Phi = \frac{1}{f} = (n-1)\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

Puterea optică a lentilei pentru radiația roșie (Φ_R) și puterea optică a lentilei pentru radiația violetă (Φ_V):

$$\begin{aligned} \Phi_R &= \frac{1}{f_R}(n_R - 1)\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \\ \Phi_V &= \frac{1}{f_V}(n_V - 1)\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \end{aligned} \qquad (1)$$

Deoarece pentru medii transparente are loc o creștere monotonă a indicilor de refracție cu micșorarea lungimii de undă ($n_R < n_V$ pentru că $\lambda_R > \lambda_V$), din relațiile (1) rezultă că puterea optică a lentilei pentru radiația violetă este mai mare decît puterea optică a lentilei pentru radiația roșie, $\Phi_V > \Phi_R$.

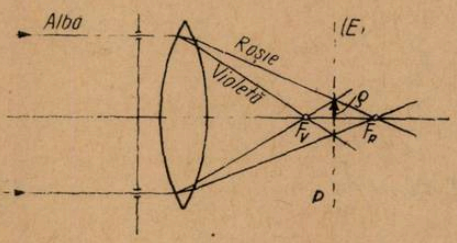


Fig. 1

Dar dacă $n_R \neq n_V$ din relațiile (1) rezultă că și $f_R \neq f_V$, deci focarele lentilei corespunzătoare radiației roșii și radiației violete nu coincid și anume $f_R > f_V$. Acest fenomen este numit aberație cromatică.

Distanța $F_V F_R = f_R - f_V$ se numește aberație cromatică longitudinală principală.

Așezînd un ecran (E) între focarele F_V și F_R, perpendicular pe axul optic, ecranul interceptează conurile de lumină și pe ecran vom vedea o pată circulară colorată cu marginile șterse. Dacă ecranul este așezat în poziția P pata circulară va avea marginea albă, raza ρ a acestei pete

circulare reprezintă aberaţia cromatică transversală principală. Se poate arăta că ρ depinde direct proporţional de deschiderea fasciculului incident.

Ţinînd seama de cele arătate, rezultă că imaginea unui punct luminos, care emite lumină albă, nu este un singur punct conjugat ci o regiune colorată. Imaginea punctului în lumina razelor violete se va forma cel mai aproape de lentila convergentă, iar imaginea în lumină roşie cel mai departe de lentila convergentă. Între ele se vor forma imaginile date de razele de celelalte culori (imaginile date de radiaţiile, cuprinse în lumina albă, cu lungimile de undă λ_i care satisfac relaţia $\lambda_V < \lambda_i < \lambda_R$). Imaginea unui obiect în lumină albă va fi fluă şi colorată, în deosebi pe margini.

Distanţa focală paraxială a unei lentile, care prezintă aberaţie cromatică, depinde de lungimea de undă a radiaţiei folosite, deci şi distanţa la care se formează imaginea, într-o astfel de lentilă, depinde de lungimea de undă a radiaţiei întrebuinţate.

În continuare ne propunem să găsim dependenţa dintre aberaţia cromatică longitudinală Δf_{F-C} şi distanţa focală a radiaţiei verzi, f_e, aleasă ca radiaţie mijlocie în spectrul vizibil. Obs.

$$\Phi_e = \frac{1}{f_e} = (n_e - 1)\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \tag{2}$$

Diferenţa puterilor optice corespunzătoare radiaţiilor F şi C este

$$\Delta\Phi_{F-C} = \Phi_F - \Phi_C = \frac{f_C - f_F}{f_C \cdot f_F} = (n_F - n_C)\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \tag{3}$$

din (2) deducem $\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} = \frac{1}{f_e(n_e - 1)}$, aceasta înlocuită în (3) dă:

$$f_C - f_F = \frac{f_C f_F (n_F - n_C)}{f_e (n_e - 1)} \tag{4}$$

Dar $\frac{n_e - 1}{n_F - n_C} = \nu$ este numărul lui Abbe [3]). Deoarece f_e este cuprinsă între f_F şi f_C, putem aproxima $f_C \cdot f_F \approx f_e^2$. Cu aceste observaţii (4) devine:

$$f_C - f_F \approx \frac{f_e}{\nu}$$

sau

$$\Delta f_{F-C} = f_F - f_C \approx -\frac{f_e}{\nu} \tag{5}$$

Obs. F, C şi e reprezintă notaţia Fraunhofer; F pentru culoarea albastră a H, avînd $\lambda_F = 486{,}1$ mμ, C pentru culoarea roşie a H, avînd $\lambda_C = 656{,}3$ mμ şi e pentru culoarea verde a Hg, avînd $\lambda_e = 546{,}1$ mμ.

[3]) Numărul luiAbbe are valori între 20,5 (sortul de sticlă specială Schott Jena — SFS1) şi 105 (fluoridglas). Sistemele optice ale instrumentelor optice sînt cele mai adesea confecţionate din sticlă şi anume din sticlă de silicaţi. Remarcăm două sorturi principale de sticlă optică, sticla crown cu $\nu > 55$ şi sticla flint cu $\nu < 50$.

Citind relația (5) găsim că diferența cromatică a distanțelor focale pentru radiațiile F și C este $\frac{1}{\nu}$ din distanța focală pentru radiația e (Hg). Din (5) se vede că valoarea aberației cromatice longitudinale depinde de materialul optic din care este confecționat sistemul optic, fiind, de exemplu, mai mare pentru sticla flint decît pentru sticla crown.

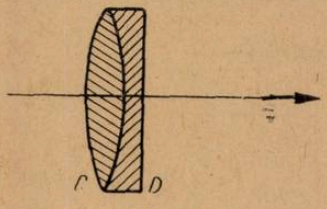


Fig. 2

Pentru lentilele convergente $f_e > 0$, iar din (5) rezultă $f_C > f_F$, la lentilele divergente $f_e < 0$ și $f_C < f_F$.

Deoarece pentru lentila convergentă $f_C > f_F$, iar pentru lentila divergentă $f_C < f_F$, deducem că asamblînd o lentilă convergentă cu alta divergentă, ca în figura 2, putem obține un sistem optic, convergent sau divergent, pentru care $|f_C - f_F|$ este minimă sau zero.

Sistemul optic se zice corijat cromatic pentru cele două radiații C și F, dacă îndeplinește condiția:

$$|f_C - f_F| = 0$$

sau sub altă formă:

$$|\Delta f_{F-C}| = 0.$$

Considerăm, pentru simplitate, că sistemul optic corijat cromatic are cele două lentile componente (convergentă și divergentă) infinit de subțiri. Notăm cu n_{CC} și n_{FC} indicii de refracție ai lentilei convergente, pentru radiația C (H) și radiația F (H). Indice de refracție pentru zona mijlocie a spectrului (galben-verde) îl notăm cu $\overline{n}_C$, cu r_C, r'_C notăm razele de curbură ale suprafețelor refractante, pentru lentila convergentă; n_{CD}, n_{FD}, $\overline{n}_D$, r_D și r'_D sînt notațiile folosite pentru lentila divergentă.

Puterile optice ale lentilei convergente pentru radiațiile considerate sînt:

$$\Phi_{CC} = (n_{CC} - 1)\left(\frac{1}{r_C} - \frac{1}{r'_C}\right); \quad \Phi_{FC} = (n_{FC} - 1)\left(\frac{1}{r_C} - \frac{1}{r'_C}\right)$$

$$\text{și } \Phi_C = (\overline{n}_C - 1)\left(\frac{1}{r_C} - \frac{1}{r'_C}\right) \tag{6}$$

Din relațiile (6) deducem:

$$\Phi_{CC} = \frac{n_{CC} - 1}{\overline{n}_C - 1}\Phi_C \quad \text{și} \quad \Phi_{FC} = \frac{n_{FC} - 1}{\overline{n}_C - 1}\Phi_C. \tag{7}$$

Folosind un raționament analog găsim puterile optice ale lentilei divergente pentru radiațiile C și F, exprimate prin intermediul puterii lentilei divergente pentru radiația mijlocie a spectrului (Φ_D) și a indicilor de refracție n_{CD}, $\overline{n}_D$, n_{FD}.

$$\Phi_{CD} = \frac{n_{CD} - 1}{\overline{n}_D - 1}\Phi_D \quad \text{și} \quad \Phi_{FD} = \frac{n_{FD} - 1}{\overline{n}_D - 1}\Phi_D \tag{8}$$

Puterile optice ale lentilei compuse, (sistemului optic), alcătuită din lentila convergentă și lentila divergentă, pentru radiațiile C și F sînt :

$$\Phi_{CS} = \Phi_{CC} + \Phi_{CD} \quad \text{și} \quad \Phi_{FS} = \Phi_{FC} + \Phi_{FD}$$

Obținem acromatizarea longitudinală a unui sistem optic, pentru două radiații, dacă puterile optice ale sistemului pentru cele două radiații considerate sînt egale.

Pentru cazul studiat trebuie satisfăcută egalitatea :

$$\Phi_{CC} + \Phi_{CD} = \Phi_{FC} + \Phi_{FD}$$

sau sub altă formă

$$\Phi_{CC} - \Phi_{FC} = -(\Phi_{CD} - \Phi_{FD}) \tag{9}$$

Înlocuind în (9) expresiile (7) și (8) obținem :

$$\frac{n_{CC} - n_{FC}}{\overline{n}_C - 1} \Phi_C = -\frac{n_{CD} - n_{FD}}{\overline{n}_D - 1} \Phi_D$$

sau

$$\nu_D \Phi_C + \nu_C \Phi_D = 0 \tag{10}$$

ν_C și ν_D reprezintă numărul lui Abbe pentru lentila convergentă, respectiv pentru lentila divergentă.

Puterea optică a lentilei compuse, pentru radiația mijlocie a spectrului, este :

$$\Phi_S = \Phi_C + \Phi_D \tag{11}$$

Din (10) și (11) găsim puterea optică atît a lentilei convergente cît și a lentilei divergente, exprimată în funcție de puterea optică a sistemului (Φ_S), de ν_C și ν_D.

$$\Phi_C = -\frac{\nu_C}{\nu_D - \nu_C} \Phi_S \quad \text{și} \quad \Phi_C = \frac{\nu_C}{\nu_D - \nu_C} \Phi_S \tag{12}$$

Considerăm lentila convergentă, a sistemului optic, din crown și cea divergentă din flint, atunci $\nu_C > \nu_D$, deci $\nu_D - \nu_C < 0$, iar din (12) rezultă că puterile optice ale celor două lentile sînt de semne contrarii și $|\Phi_C| > |\Phi_D|$.

Din (11) rezultă că sistemul optic acromatic pentru cele două radiații considerate, C (H) și F (H), este convergent.

Alegerea radiațiilor pentru acromatizarea unui sistem optic este impusă de întrebuințarea instrumentului optic, în alcătuirea căruia intră sistemul optic. Ochiul avînd sensibilitatea maximă în domeniul radiațiilor din jurul regiunii galben-verde, acromatizarea obiectivelor întrebuințate pentru observație vizuală se face pentru culoarea roșie ($\lambda = 656{,}3$ mμ) și culoarea albastră ($\lambda = 486{,}1$ mμ), realizîndu-se astfel acromatismul vizual. Placa fotografică este mai sensibilă în regiunea radiațiilor violet, iar obiectivul pentru astrofotografie realizează o corecție actinică.

În toate cazurile descrise sistemul optic a fost corijat cromatic numai pentru două radiații, în aceste cazuri mai rămîne aberația cromatică a celorlalte radiații, aberație ce este cunoscută sub denumirea de spectrul secundar sau cromatism remanent. Acromatizarea sistemului optic pentru trei radiații se realizează prin asamblarea a trei lentile, procedeul duce la micșorarea spectrului secundar, dar concomitent mărește aberațiile geometrice. Pentru microscop s-a realizat un obiectiv apocromatic, reducîndu-se spectrul secundar la un spectrul terțiar, iar prin utilizarea lentilelor de florură de calciu, CaF_2, fluorină s-a înlăturat aberația de sfericitate și coma.

BIBLIOGRAFIE

1. *Gh. Brătescu*, Optica, Ed. didactică și pedagogică, București, 1965.
2. *S. E. Friș, V. A. Timoreva*, Curs de fizică generală Vol. 3, Editura Tehnică, 1954.

SUMARUL VOLUMULUI VI AL REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE SERIA A PE *1969*

Pag.

Aczel Otto — Semnul și sensul mărimilor fizice . . . . . .
Aczel Otto și Rusenescu Stana-Tehnica experiențelor didactice de fizică (aspecte ale muncii cu studenții) 398
Anton Vasile, Săveanu L, Săveanu E, Ciobanu E — Cu privire la căile de contaminare radioactivă datorită unor materiale de construcție 234
Angelescu Anca — Cercetări recente în chimia 1—2 dehidrobenzenului 214
Ardelean I. — Polaronii 222
Bednar H, Voina E, Lupu I. Bednar V. — Contribuții la studiul conductometric și refractometric al echilibrului dintre anionul tartric și ionul de crom
Bednar V — vezi *Bednar H.* 371
Blănariu Dragoș — Radiația cosmică la adîncimi mari sub pămînt 201
Bulea N. — Spectrele de rotație și vibrație ale moleculelor biatomice 177
Calinicenco N. — Academicianul profesor Th. V. Ionescu . . . . . .
Chelu Iunian — Cuadripolul 321
Ciupină V., Săveanu L., Săveanu E. — Aspecte ale suprafluidității și ale efectelor termice constatate la heliul lichid 341
Ciobanu E. — Vezi *Anton Vasile.* 245
Constantin Emilia — Cîteva probleme privind studiul reacțiilor ion-moleculă 109
Constantinescu I. Gh. și *Ionescu I.* — Îngrășăminte ionitice. Fixarea amoniului și potasiului pe vermiculit 438
Constantinescu I. — Obținerea unui îngrășămînt ionic complex în suspensie pe bază de bentonită 225
Cosma S. — Un nou compus oxigenat al fierului : feratul de fier Fe (Fe O_4) și o nouă metodă gravimetrică de dozare a fierului ca ferat de fier. 361
Crelu Steliana — Un nou tip de cauciuc, copolimerul etilenei cu propilena 789
Cszegedi E. și *Nemeș V.* — Determinarea rapidă a ionilor de trisulfat, sulfat, și sulfură în gelatinele fotografice, prin metoda polarografică 117

Pag.

Deutsch R. și *Strat G.* — Studiul fenomenului de rezonanță paramagnetică în cadrul fizicii clasice 90
Dima V. — Cvazicristalinitatea lichidelor în ultraacustica moleculară 167
Dimboiu E. și *Sima P.* — Cu privire la unele analogii mecanice și electrice 93
Dolocan V. — Metode de determinare a timpului de viață a purtătorilor de sarcină în semiconductori 101
Gavrilă I. — Aspecte ale cercetării în domeniul ultrasunetelor în R.S.R. 281
Gonțeanu Aurel — Montajul Poggendorff-Du Bois-Reymond 296
Grimberg R. — Pelicule subțiri și aplicațiile lor . . . . . .
Guran Cornelia — Complecși ai cobaltului și nichelului cu piridina, derivați de piridină 264
Gușul Melania și *Mandravel Cristina* — Spectre Tesla 207
Hedgedus Regina — Unele considerațiuni asupra construcției de lunete . . . . . .
Horga Georgeta — Modelarea prin experiențe simple de laborator a unor procese tehnologice, la predarea în școală a temei „Metale" 303
Iliescu Traian — Considerații privind momentele nucleare 416
Ionescu D. C. — Difuzia Thomson — metodă de investigare a atmosferei 470
Ionescu Gh. și *Iordache D.* — Studiul polarizării luminii în optica electromagnetică . . 378
Ionescu I. — vezi *Constantinescu I. Gh.* 980
Ionescu Livia Maria — Studiul polimerilor prin metoda rezonanței magnetice nucleare (R. (R.M.N) (II) Orientarea catenelor macromoleculare și mișcarea moleculară în polietilena etirată 789
Ionescu Pallas N I — Modele nucleare 121
Ionescu Pallas N I — Bazele electrodinamicii macroscopice 455
Iordache D. — vezi *Ionescu Gh.* 987
Ivanov M. A. — Învelișul electronic al atomilor 432
Liteanu Candid și *Marc Maria* — Bazele termodinamice ale distilării selective 308
Lupu I. — *Bednar H.* 789
Mandravel C. — vezi *Gușul M.* 789
Marinescu I. M. — Asupra formalizării principiului de complementaritate al lui Bohr 789
Marinescu M. — Asupra analogiilor mecannoptice Hamilton-Schrodinger, (II) . . . 327
Marc Maria — vezi *Liteanu Candid.* 123
Mironescu M. — Noutăți în știință 359
Mocințchi C. și *Tereja E.* — Noi aspecte ale stării supraconductoare. Efectele Josephson 184
Moldovan Rodica — Metode de determinare a tensiunii superficiale a lichidelor 401
Moraru N. și *Sima P.* — Aparate pentru laboratorul de mecanică teoretică 258
Munteanu V. și *Onu C.* — Rezolvarea circuitelor electrice și electronice cu ajutorul grafurilor 423
Mustafa S. — Structura polimerilor anorganici 123
Mustea Ion — Electrometrul și magnetometrul hidrostatic 890
Nacsadi E. — vezi *Horga G.* 671
Nemeș V. — vezi *Csegedi E.* 345
Nicolaescu I. I. — Defecte liniare în corpul solid-Dislocațiile 123
Olariu Virgil și *Tofan Mihai* — Oscilator cu caracteristică elastică exponențială . . . 291
Oniciu L. — Utilizarea potențialelor redox în chimia anorganică. 350
Onu C. — Procese fizice în semiconductoare 81
Onu C. — vezi *Munteanu V.* 123
Papp Al. și *T. Vidrașcu* — Ghidul de undă dreptunghiular 125
Petru A. — Studii privind catalizatorii stereospecifici 447
Pîrvu Dorel — Asupra transpoziției Neber a cetoximelor 287
Pîrvu Dorel — Considerații asupra 2 imidazolinelor 441
Popovici V. — Căldura latentă de topire, constantă termodinamică 161

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

Pag.

Racz M. şi *Vădeanu Şt.* — Asupra construirii unui interferometru ultrasonic cu unde staţionare 411
Rusenescu Stana — Aberaţia cromatică a sistemelor optice 474
Rusenescu Stana — vezi *Aczel Otto.* 456
Săveanu L. şi *Săveanu E.* — vezi *Anton V.* şi *Ciupină V.* 123
Sima Petre — Cu privire la unele probleme de mecanică cuantică matricială 123
Sima G. — vezi *Dîmboiu E.* 123
Sima P. — vezi *Moraru N.* 123
Staicu C. şi *Vieru P.* — Cu privire la metodica predării temei „Legea lui Ohm în curent alternativ în liceu" 273
Stoica M. — Materiale plastice rezultate din procese de polimerizare 21
Strat G. — vezi *Deutsch* 123
Tereja E. — vezi *Moicinţchi. C.* 123
Tofan Mihai — vezi *Olariu Virgil.* 678
Toro Tiberiu — Despre cele două feluri de neutrino. 140
Tudorache Elena — Membrane schimbătoare de ioni 241
Tudose C. Cosma — Funcţii caracteristice în termodinamică
partea I-a 192
partea II-a 230
Vădeanu Ştefan — vezi *Racz M.* 123
Vidraşcu T. vezi *Papp Al.* 123
Vieru P. — vezi *Staicu C.* 678
Voina E. — vezi *Bendar H.* 678
Din viaţa Societăţii 456

DIN VIAȚA SOCIETĂȚII

Filiala SSFC în colaborare cu Inspectoratul Școlar Județean Dolj au organizat în ziua de 6 decembrie a.c. la Craiova o sesiune de comunicări. La secția Fizică s-au prezentat 8 comunicări de către cadre didactice din toată țara. La secția de Chimie au fost susținute deasemeni 7 comunicări care s-au bucurat de un viu interes

În după-amiaza aceleași zile toți participanții au fost invitați să viziteze Termocentrala și Combinatul Chimic Craiova.

I.P.I. — c. 4121

43 459

Lei 3